

**Über Oxoniumsalze von
Oxo- und Nitroverbindungen und über
O-Acyl-Oxoniumsalze**

Ernst Mühlbauer

ÜBER ONIUMSALZE VON OXO- UND NITROVERBINDUNGEN
und
ÜBER O - ACYL - OXONIUMSALZE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Ernst Mühlbauer

aus

München

November 1957

ÜBER GRUNDGESETZ VON 1848 - 1850

ÜBER G - ACT - GRUNDGESETZ

Grundgesetz

von

Erklärung des Grundgesetzes

von

Grundgesetz des Grundgesetzes

von

Grundgesetz des Grundgesetzes

Grundgesetz



Grundgesetz

von

Grundgesetz des Grundgesetzes

von

Grundgesetz

Grundgesetz des Grundgesetzes

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 26 FEB. 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitäts-Laboratorium in München in der Zeit von November 1954 bis Juli 1957 ausgeführt.

Die Anregung dazu erhielt ich von meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

dem ich auch an dieser Stelle für die vielen Anregungen und die mir bei der Durchführung meiner Untersuchungen stets gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Weiterhin bin ich Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab und Herrn Prof. Dr. E. Wiberg für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse und für die Förderung meiner Ausbildung zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen lieben Kollegen im Privatlabor Klages, die mir durch ihr freundliches Entgegenkommen meine Arbeit sehr erleichterten.

Die verbleibende Arbeit wurde im Christlichen Studenten-Ausschuss in
München in der Zeit vom November 1904 bis Juli 1907 erledigt.
Die Abrechnung über diesen Schrift ist von mehreren Geschworenen bezeugt.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Kitzinger,

dem ich auch an dieser Stelle für die vielen Anregungen und die mir bei der
Durchführung meiner Untersuchungen sehr gewissen Unterstützung dankbar bin,
diesem Dank auszusprechen möchte.

Weiterhin bin ich Herrn Prof. Dr. K. Pfeiffer, Herrn Prof. Dr. G. H. Meyer
und Herrn Prof. Dr. E. Wenzel für das Interesse an diesen Untersuchungen
vielfach dankbar und für die Förderung meiner Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen lieben Kollegen im Physikalischen
Institut, die mir durch ihr freundliches Entgegenkommen meine Arbeit sehr
erleichterten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Zur Einführung</u>	1
<u>Theoretischer Teil</u>	4
<u>I. Oxoniumsalze von Carbonylverbindungen</u>	4
1. Antimonpentachlorid-Addukte von Oxoverbindungen	4
2. Alkyliden-oxoniumsalze	4
3. Antimonpentachlorid-Addukte von Chinonen und Versuche zur Darstellung von Chinon-oxoniumsalzen	16
<u>II. Alkyliden-alkyl-oxoniumsalze</u>	18
1. Allgemeines	18
2. α -Chloralkyl-methyl-äther	19
3. Alkyliden-methyl-oxoniumsalze	21
4. Versuche zur Darstellung von Alkyliden-alkyl-oxoniumsalzen mittels aliphatischer Diazoverbindungen	21
5. Arylmethyl-alkyliden-oxoniumsalze	24
<u>III. Acyl-dialkyl- und Acyl-alkyliden-oxoniumsalze</u>	26
<u>IV. Tosyl-oxoniumsalze</u>	32
<u>V. Monoalkyl-acidiumsalze aus Alkohol-Antimonpentachlorid- Addukten und Acylhalogeniden</u>	36
<u>VI. Vorversuche zur Darstellung chinuclidinartiger Oxoniumsalze</u> . . .	37
1. Die Stereochemie des dreibindigen Sauerstoffs	37
2. Bicyclische Oxonium- und Acyl-oxoniumsalze	39
<u>VII. Versuche zur Darstellung eines Oxonium-tetraphenylborates</u> . . .	42
<u>VIII. Addukte von Nitroverbindungen und Nitroniumsalze</u>	45
1. Allgemeines	45
2. Antimonpentachlorid-Addukte von Nitroverbindungen	46
3. Nitroniumsalze	49
<u>Beschreibung der Versuche</u>	57
<u>I. Allgemeines</u>	57
<u>II. Addukte und Oxoniumsalze von Aldehyden</u>	58

1. Formaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt	58
2. Methylenoxonium-hexachloroantimonat	58
3. Methylen-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	59
4. Acetaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt	59
5. Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat	60
6. Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat-äthanalat	60
7. Propionaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt	61
8. Propyliden-oxonium-hexachloroantimonat	61
9. Propyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	62
10. Isobutyraldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt	62
11. Isobutyliden-oxonium-hexachloroantimonat	63
12. Isobutyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	63
13. Trimethylacetaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt	64
14. Trimethyläthyliden-oxonium-hexachloroantimonat	64
15. Chloral-Antimonpentachlorid-Addukt	65
16. Trichloräthyliden-oxonium-hexachloroantimonat	65
17. Verbesserung der Darstellung des Benzal-oxonium-hexachloro- antimonats	66
18. Benzyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	66
19. Cinnamyliden-oxonium-hexachloroantimonat	67
<u>III. Addukte und Oxoniumsalze von Ketonen</u>	<u>67</u>
20. Aceton-Antimonpentachlorid-Addukt	67
21. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat	68
22. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-acetonat	69
23. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-SO ₂ -Addukt	69
24. Isopropyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	70
25. Cyclohexanon-Antimonpentachlorid-Addukt	70
26. Cyclohexyliden-oxonium-hexachloroantimonat	71
27. Cyclohexyliden-oxonium-hexachloroantimonat- cyclohexanonat	71
28. Cyclohexyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat	72
29. Acetophenon-Antimonpentachlorid-Addukt	72
30. α-Phenyläthyliden-oxonium-hexachloroantimonat	72
31. Benzophenon-Antimonpentachlorid-Addukt	73
32. Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat	73
33. Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat- benzophenonat	74
34. Fluorenyliden-oxonium-hexachloroantimonat-fluorenonat	74

<u>IV. Antimonpentachlorid-Addukte und Oxoniumsalze von Chinonen.</u>	75
35. Benzochinon-Monoantimonpentachlorid-Addukt	75
36. Benzochinon-Diantimonpentachlorid-Addukt	75
37. Chlorbenzohydrochinon-oxonium-hexachloroantimonat	76
<u>V. α-Chloralkyl-methyl-äther</u>	76
38. α -Chlorpropyl-methyl-äther	76
39. α -Chlorisobutyl-methyl-äther	76
40. α -Chlorbenzyl-methyl-äther	76
41. α -Chlorisopropyl-methyl-äther	77
42. α -Chlorcyclohexyl-methyl-äther	77 ²
<u>VI. Arylmethyl-alkyliden-oxoniumsalze</u>	78
43. Triphenylmethyl-benzyliden-oxonium-hexachloroantimonat	78
44. Benzhydryl-carbenium-hexachloroantimonat	78
45. Benzhydryl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat	78
46. Benzhydryl-carbenium-hexachloroantimonat und Tetrahydrofuran	79
<u>VII. Acyl-oxoniumsalze</u>	79
47. Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	79
48. Acetyl-dimethyl-oxonium-hexachloroantimonat	80
49. Acetyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat	81
50. Benzoyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat	81
<u>VIII. Sulfonyl-oxoniumsalze</u>	82
51. Tosyl-hexachloroantimonat	82
52. Tosyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat	83
53. Tosyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	84
54. Tosyl-isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat	84
<u>IX. Monoalkyl-acidiumsalsze</u>	85
55. Methylacetat-acidium-hexachloroantimonat	85
56. Äthylacetat-acidium-hexachloroantimonat	85
<u>X. Derivate des Tetrahydropyrans</u>	86
57. Tetrahydropyranyl-4-malonsäure-diäthylester	86
58. Tetrahydropyranyl-4-malonsäure	86
59. Tetrahydropyranyl-4-essigsäure	86
60. Tetrahydropyranyl-4-acetylchlorid	87

61. Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid	87
62. Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid und Antimon- monpentachlorid	87
63. Tetrahydropyran-4-acetylchlorid und Antimonpentachlorid	87
64. Tetrahydropyran-4-carbonsäures-Silber	88
65. Tetrahydropyran-4-bromid	88

XI. Salze des Tetraphenylborwasserstoffs und Addukte des Bortriphenyls 89

66. Barium-tetraphenylborat	89
67. Bortriphenyl-Wasser-Addukt	89
68. Bortriphenyl-Ammoniak-Addukt	90
69. Bortriphenyl-Pyridin-Addukt	90

XII. Addukte von Nitroverbindungen und Nitroniumsalze 90

70. Nitromethan-Antimonpentachlorid-Addukt	90
71. Methylnitronium-hexachloroantimonat	90
72. Nitrocyclohexan-Antimonpentachlorid-Addukt	91
73. Cyclohexyl-nitronium-hexachloroantimonat	91
74. Nitrobenzol-Antimonpentachlorid-Addukt	92
75. Phenylnitronium-hexachloroantimonat	92
76. Benzylnitronium-hexachloroantimonat	93
77. m-Dinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt	93
78. m-Dinitrobenzol-Diantimonpentachlorid-Addukt	94
79. Verbindung aus m-Dinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid- Addukt und Diäthyläther	94
80. m-Nitrophenyl-nitronium-hexachloroantimonat	95
81. 1,3,5-Trinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt	95
82. Verbindung aus 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Antimon- pentachlorid	95
83. Verbindung aus 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Antimonpenta- chlorid und Tetrahydrofuran	96
84. Dinitrophenyl-diäthylxonium-hexachloroantimonat	96
85. 9-aci-Nitrofluoren-O-methyläther	97
86. N-Fluorenyl-O-methyl-nitronium-hexachloroantimonat	97

XIII. Aziniumsalze 98

87. Diphenylketazinium-hexachloroantimonat	98
88. Fluorenon-azinium-hexachloroantimonat	99
89. Dimethylketazinium-tetraphenylborat	100

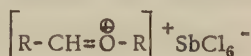
Literaturverzeichnis 101

ZUR EINFÜHRUNG

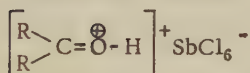
Nachdem in den letzten Jahren in einer grossen Anzahl von umfassenden Untersuchungen einerseits von H. MEERWEIN (Lit. 1) die tertiären Oxoniumsalze von Oxyverbindungen, andererseits von F. KLAGES u. Mitarbeitern (Lit. 2-3) die entsprechenden primären und sekundären Oxoniumsalze eingehend erforscht wurden, lag es nahe, diese Untersuchungen auch auf die Oxoverbindungen auszuweiten und die auf diesem Gebiet bestehenden Erkenntnisse zu erweitern. Vor allem sollten die Oxoniumsalze einfacher Oxoverbindungen mit komplexen Halogenosäuren systematisch erforscht und Möglichkeiten zur Darstellung O-alkyl-substituierter Oxoniumsalze gefunden werden. In Analogie zu den sekundären und tertiären Oxoniumsalzen der Oxyverbindungen dürfte man die Existenz folgender Oxoniumsalztypen erwarten, die man zweckmässig wie angegeben benennt:



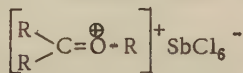
(I)



(II)



(III)



(IV)

Alkyliden-oxonium-
hexachloroantimonat

Alkyliden-alkyl-oxonium-
hexachloroantimonat

Einige orientierende Versuche in dieser Richtung wurden schon 1954 von F. KLAGES u. H. TRÄGER (Lit. 4) ausgeführt. Sie beschränkten sich ausschliesslich auf die Darstellung von Hexachloroantimonaten, die erfahrungsgemäss zu den stabilsten Oxoniumsalzen zählen.

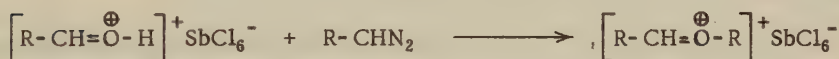
Hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Es gelang die Darstellung einer Molekülverbindung Benzyliden-oxonium-hexachloroantimonat $\cdot \frac{1}{2}$ Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Suspension des Benzaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukts in flüssigem Schwefeldioxyd.
2. Die Einwirkung von Diäthyläther auf Benzyliden-oxonium-hexachloroantimonat lieferte in einer nahezu quantitativ verlaufenden Basenaustauschreaktion das Diäthylätherat des Diäthylloxonium-hexachloroantimonat:

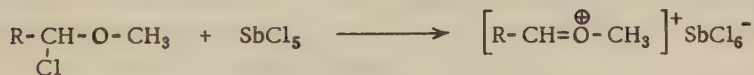
chlorid-Addukt. Auf Grund der vorhandenen Basizität der Nitroverbindungen durfte man deshalb schliessen, dass möglicherweise auch deren Addukte mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Oniumsalzen zu reagieren vermögen.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die von H. TRÄGER begonnenen Untersuchungen weiterzuführen, wobei besonderer Nachdruck auf die Erreichung folgender Ziele gelegt werden sollte:

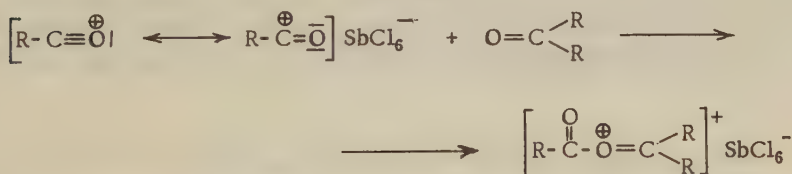
1. Die Darstellung einer grösseren Anzahl von am Sauerstoff noch wasserstoffhaltigen Oxo-oxoniumsalzen der Typen I und III sowie die Erforschung deren chemischer und physikalischer Eigenschaften.
2. Die Umsetzung der Oxo-Oxoniumsalze (I und III) mit aliphatischen Diazoverbindungen zu alkylierten bzw. substituierten Oxoniumsalzen der Typen II und IV, die am Sauerstoff keinen Wasserstoff mehr besitzen.



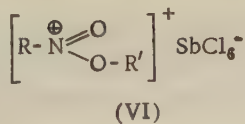
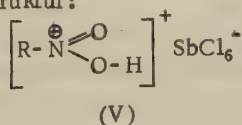
3. Die Synthese bisher unbekannter α -Chloralkyl-methyl-äther und deren Überführung mit Antimonpentachlorid zu den entsprechenden Methylalkylden-oxoniumsalzen.



4. Die Bildung von Acyl-oxoniumsalzen durch Acylierung von Oxoverbindungen mit Hilfe von Carboxoniumsalzen.



5. Die Darstellung von bisher unbekannten Antimonpentachlorid-Addukten einiger Nitroverbindungen und deren Umsetzung zu Onium-hexachloroantimonaten der in den nachstehenden Formeln V und VI bezeichneten Struktur:



THEORETISCHER TEIL

I. Oxoniumsalze von Carbonylverbindungen

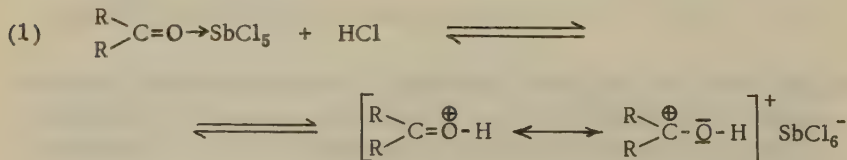
1. Antimonpentachlorid-Addukte von Oxoverbindungen

Als Ausgangsstoffe für die Darstellung der Oxoniumsalze von Aldehyden und Ketonen zeigten sich vor allem die Antimonpentachlorid-Addukte der jeweiligen Oxokörper als geeignet. Diese Addukte können leicht durch Zugabe von Antimonpentachlorid zu einer gekühlten Lösung der Carbonylverbindung in Methylenchlorid oder Äthylchlorid erhalten werden. Sie fallen meist in Form von farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen analysenrein aus. Bei aromatischen Aldehyden und Ketonen werden auch farbige Addukte beobachtet. Auf die Ursache der Färbung wird auf Seite 9 noch eingegangen.

Bei der Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Benzophenon in Methylenchlorid traten ähnliche Zersetzungs- und Farberscheinungen auf wie bei den Versuchen zur Darstellung von Addukten aromatischer Sauerstoffverbindungen durch F. KLAGES und H. MEURESCH (Lit. 2). Aus der erhaltenen tiefblauen Lösung kristallisiert hier jedoch nach Einengen derselben und Abkühlen das gewünschte Addukt in Form gelber Kristalle aus.

2. Alkyliden-oxoniumsalze

In Analogie zu der Darstellung von Mono- und Dialkyl-oxoniumsalzen durch F. KLAGES, H. MEURESCH u. W. STEPPICH (Lit. 3) konnten die meisten Oxoniumsalze von Aldehyden und Ketonen durch Behandeln von Suspensionen der entsprechenden Antimonpentachlorid-Addukte in Methylenchlorid, Äthylchlorid oder flüssigem Schwefeldioxyd mit Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen erhalten werden:



Die Bildung der Alkyliden-oxoniumsalze nach Gleichung (1) stellt einen reversiblen Vorgang dar. Das Gleichgewicht liegt bei tiefen Temperaturen (z.B. -70° bis -80°) fast ausschliesslich auf der rechten Seite. Bei Erhöhung der

Temperatur waren jedoch bei allen Salzen, die noch ein Proton am Sauerstoff enthielten, Zersetzungs- bzw. Gleichgewichtsdrucke festzustellen, die bei Zimmertemperatur meist schon sehr beachtliche Werte aufwiesen. Wie bei den nicht-tertiären Oxoniumsalzen der Alkohole und Äther ordnen sich die Zersetzungsdrucke, wenn sie in einem $\log p : 1/T$ -Diagramm graphisch aufgetragen werden, auf geraden Linien an (vgl. Abb. 1-3, Seite 6-8). Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung in der Form:

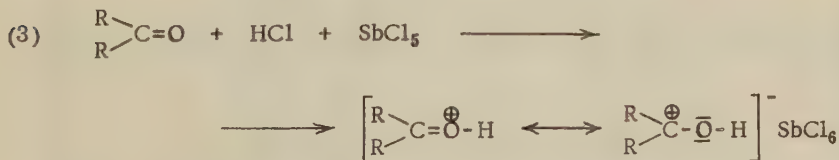
$$(2) \quad \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{Q}{4.57} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}$$

errechnen sich aus je zwei, den Diagrammen entnommenen Druck Temperatur-Paaren die jeweiligen Dissoziations- bzw. Bildungswärmen der Salze. Sie stellen ein Mass für deren Stabilität dar.

Einige Schwierigkeiten bei der Bildung der Alkyliden-oxoniumsalze nach Gleichung (1) treten beim Trimethylacetaldehyd auf, dessen Addukt sich selbst durch Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff nur sehr unvollständig in das Oxoniumsalz überführen lässt.

Der Grund für dieses anormale Verhalten ist nicht ohne weiteres zu erkennen und liegt vielleicht in der besonderen Stabilität des Adduktes. Eine sterische Behinderung des verhältnismässig kleinen Protons durch den erst in β -Stellung befindlichen raumerfüllenden tert.-Butylrest und das zu verdrängende Antimonpentachlorid-Molekül ist jedenfalls sehr unwahrscheinlich.

Zum Oxoniumsalz des Trimethylacetaldehyds gelangt man am besten durch eine sehr allgemein anwendbare Darstellungsweise, die ebenfalls bereits von H. MEURESCH zur Bildung von Mono- und Dialkyl-oxoniumsalzen entwickelt wurde. Sie besteht darin, dass zu einer bei tiefen Temperaturen mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der Carbonylverbindung in Methylenchlorid oder Äthylchlorid die entsprechende Menge Antimonpentachlorid zugeetropt wird:



Die Oxoniumsalze der Carbonylverbindungen sind fast durchwegs sehr hygroskopische, nur bei tiefen Temperaturen beständige Substanzen, Während die aliphatischen Verbindungen meist farblos sind, findet man in der aromatischen Reihe oft farbige, meist gelbe Salze. Auch liegen die Zersetzungstemperaturen hier höher als bei den aliphatischen Oxoniumsalzen.

Abb. 1 Zersetzungsdruckkurven der Oxoniumsalze von Aldehyden (I)

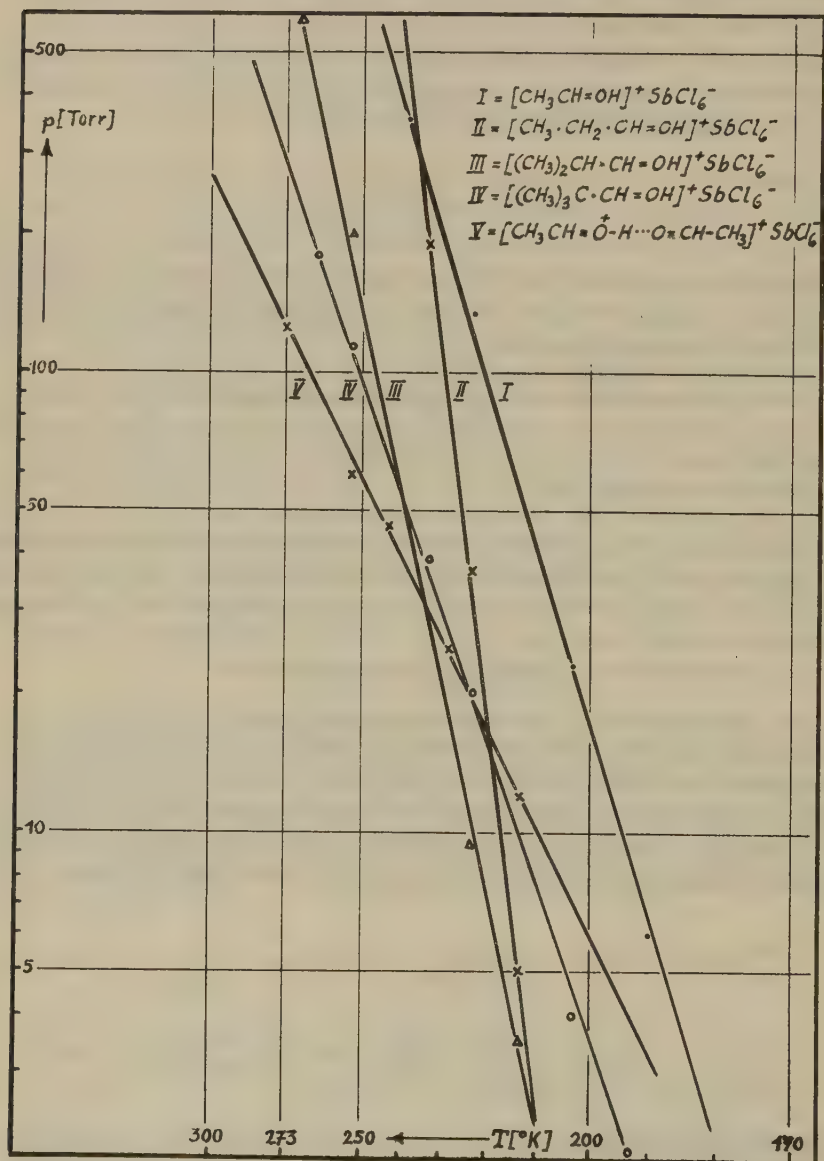


Abb. 2 Zersetzungsdrukcurven der Oxoniumsalze von Aldehyden (II)

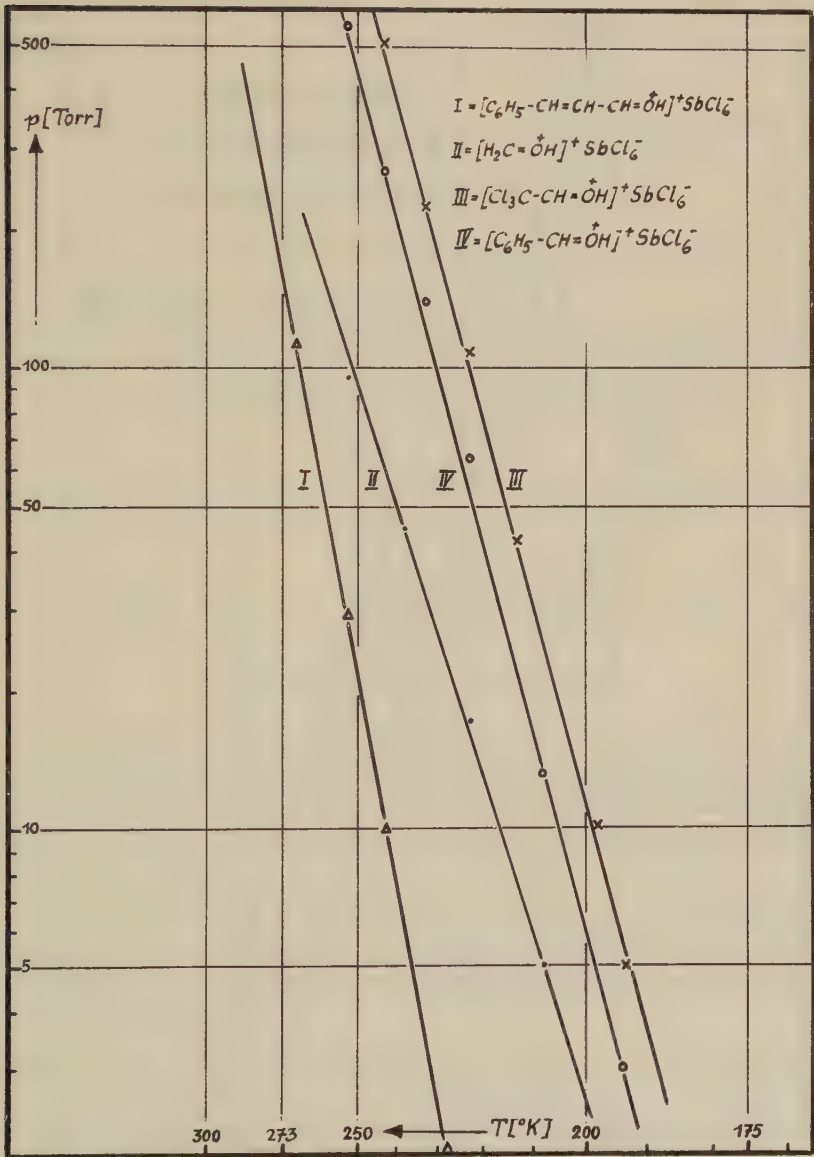


Abb. 3 Zersetzungsdruckkurven der Oxoniumsalze von Ketonen

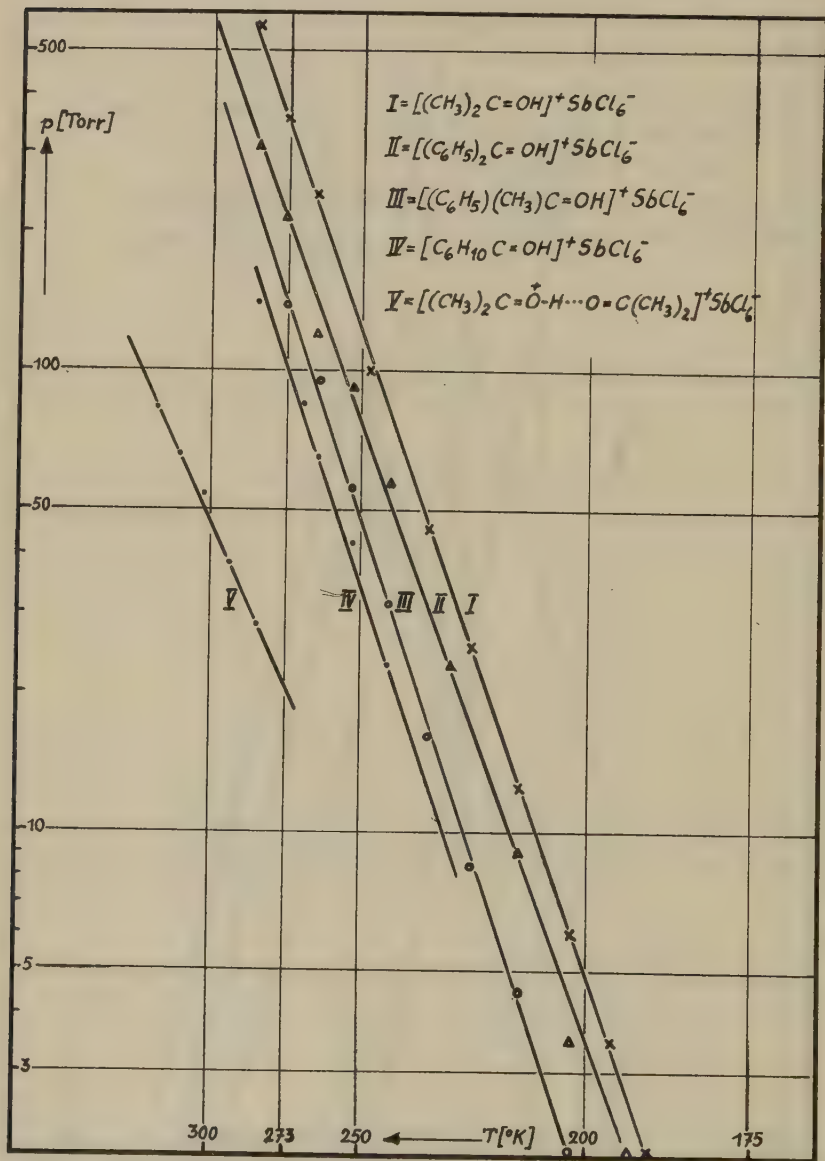
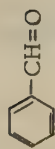


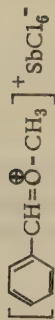
Tabelle 1



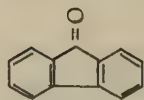
Benzaldehyd
(farblos)



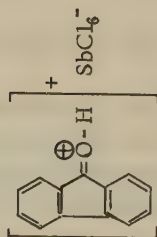
(gelblich)



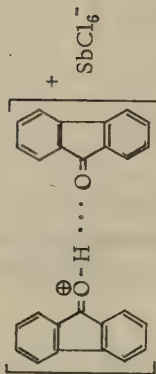
(hellgelb)



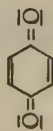
Fluorenon
(gelb)



(grün)



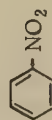
(braun)



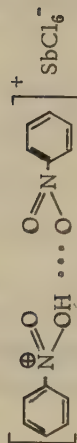
Chinon
(gelb)



(rot)



Nitrobenzol
(gelblich)



(tiefgelb)

In Tabelle 1, Seite 10, sind einige der in vorliegender Arbeit dargestellten Antimonpentachlorid-Addukte und Oniumsalze aufgeführt, aus denen durch Vergleich mit den aromatischen Ausgangsverbindungen eine durch Intensivierung der Mesomerie bewirkte Farbvertiefung (Halochromie) ersichtlich ist.

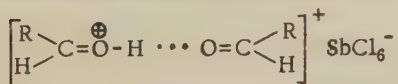
Die Mesomerie der Benzolkerne mit dem Ketosauerstoff hat neben dem Farbeffekt auch eine Erhöhung der Basizität des Sauerstoffs zur Folge. Die vom Benzolkern gelieferten π -Elektronen vermögen die entstehende Oktettlücke am Oxosauerstoff zum Teil abzusättigen und erleichtern dadurch die mit einer Basizitätserhöhung des Sauerstoffs verbundene Aufrichtung der C=O-Doppelbindung.

Die stärkere Basizität des Sauerstoffs in aromatischen Oxoverbindungen führt in den meisten Fällen zu einer grösseren Stabilität der entstehenden Addukte gegenüber denen der aliphatischen Reihe, was sich in überdurchschnittlich hohen Zersetzungstemperaturen dieser Verbindungen zu erkennen gibt.

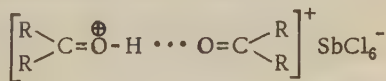
Für die Stabilität der Oxoniumsalze ist jedoch nicht nur die Basizität des Oxosauerstoffs und die Bildungstendenz des komplexen Anions massgebend, sondern sie ergibt sich nach F. KLAGES u. Mitarbeitern (Lit. 2-3) aus der Energiedifferenz des Adduktes und des daraus nach Gleichung 1, Seite 4 erhältlichen Oxoniumsalzes. Carbonylverbindungen mit verhältnismässig stark basischem Sauerstoff liefern daher nicht immer sehr beständige Oxoniumsalze, vor allem wenn sie sehr stabile Antimonpentachlorid-Addukte bilden, wie dies neben dem Benzophenon in besonderem Masse auch für den Benzaldehyd zutrifft.

Betrachten wir die aus den jeweiligen Zersetzungsdrucken ermittelten Bildungswärmen, wie sie in Tabelle 2, Seite 12 aufgeführt sind, so können wir feststellen, dass die Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen bei den Aldehyden durchschnittlich grösser ist ($Q = 6.5 - 17.7$ Kcal/Mol) als bei den Ketonen ($Q = 6.1 - 6.7$ Kcal/Mol). Im Gegensatz dazu sind die bei 0° gemessenen Zersetzungsdrucke der Oxoniumsalze von Ketonen bedeutend geringer als die der Aldehyde. Sie nähern sich daher viel stärker den von F. KLAGES, H. MEURESCH u. W. STEPPICH ermittelten 0°-Tensionen der Mono- und Dialkyl-hexachloroantimonaten. Systematische Zusammenhänge zwischen Konstitution und Bildungstendenz der Oxoniumsalze lassen sich jedoch nicht erkennen.

Ähnlich den Ätheraten der Dialkyl-oxoniumsalze sind auch die Oxoniumsalze der Carbonylverbindungen befähigt, unter Ausbildung einer H-Brücke ein weiteres Molekül Aldehyd bzw. Keton (Formeln III und IV) zu binden:



(III)



(IV)

Tabelle 2

Eigenschaften einiger SbCl_5 -Addukte und Oxoniumsalze
von Oxo- und Oxyverbindungen

Oxo- bzw. Oxyverbindung	SbCl_5 -Addukt		Oxoniumsalz			
	Zp./Fp.	Farbe	Zp./Fp.	Farbe	Zers.- Druck bei 0°C	Q <u>Kcal</u> Mol
Formaldehyd	99	-	98	-	-	7.2
Acetaldehyd	103	-	98- 100	-	>800	7.6
Propionaldehyd	74	-	68- 70	-	>800	17.7
Isobutyraldehyd	62	-	70- 72	-	800	10.6
Trimethylacetaldehyd	73- 75	-	21	-	280	6.5
Chloral	65	-	58- 60	-	>800	8.5
Benzaldehyd	159 ¹⁾	gelbl.	181	-	>800	8.5
Zimtaldehyd		- ²⁾	104- 117	gelb	170	12.2
Aceton	106	-	134	-	345	6.4
Cyclohexanon	75	-	102	-	95	6.2
Acetophenon	138	-	131	-	145	6.7
Benzophenon	124	gelb	189	gelb	210	6.1
Dimethyläther ³⁾		-	116	-	1.5	11.7
Diäthyläther ³⁾	90	-	137	-	2	7.5
Diphenyläther ³⁾			-30	gelb	285	6.4
Phenyläthyläther ³⁾			-30	gelb	125	9.2
Äthylalkohol ³⁾	94	-		-	75	6.2
Methylalkohol ³⁾	117	-		-	145	6.0

¹⁾ nach H. TRÄGER

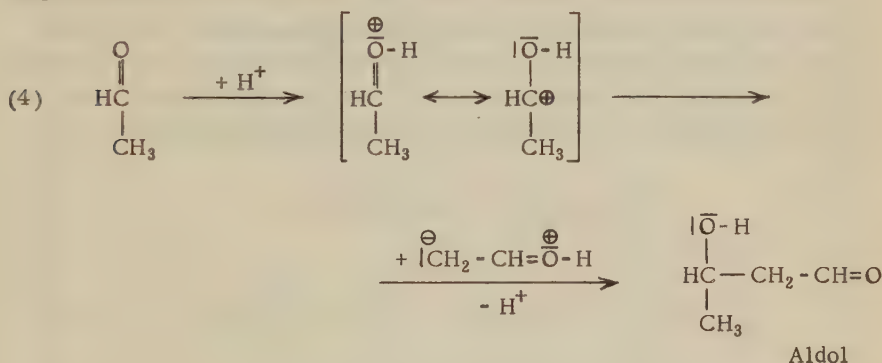
²⁾ nach A. ROSENHEIM

³⁾ nach F. KLAGES, H. MEURESCH u. W. STEPPICH

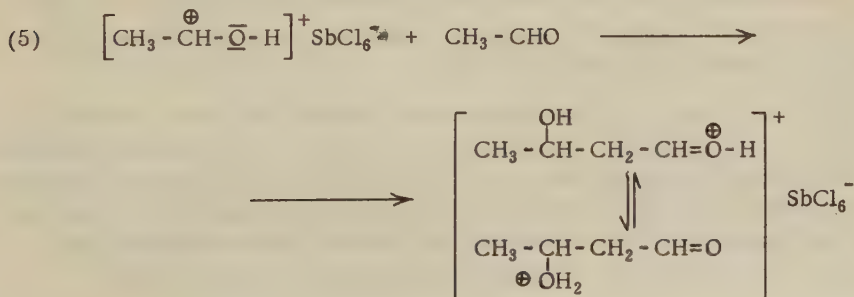
Die Salze erfahren dadurch eine gewisse Stabilisierung wie beispielsweise ein Vergleich der Zersetzungsdrucke des Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonats mit dessen Acetonat bei verschiedenen Temperaturen zeigt. (Siehe Abb. 3, Seite 8).

Die Neigung, derartige H-Brückenbindungen einzugehen, scheint bei den Salzen der Ketone etwas grösser zu sein als bei denen der Aldehyde. Bei letzteren wurde bisher nur beim Acetaldehyd mit Sicherheit ein Addukt festgestellt, das in Analogie zu den Äthern im folgenden mit dem Namen Äthanalat belegt wurde. Versuche, das Oxoniumsalz des Isobutyraldehyds mit einem weiteren Mol des Aldehyds umzusetzen, schlugen bisher fehl.

Bei den säurekatalysierten Kondensationsreaktionen der Oxoverbindungen, beispielsweise der sauren Aldolkondensation, deren Mechanismus man sich wie folgt erklärt:



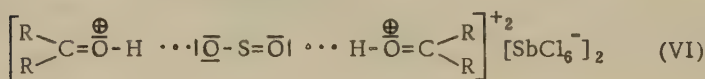
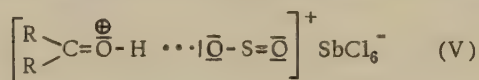
wird die intermediäre Bildung eines Äthyliden-oxonium-Ions vorausgesetzt. Man musste also damit rechnen, dass sich das Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat mit einem weiteren Mol Acetaldehyd evtl. unter Bildung eines Oxoniumsalzes des Aldols umsetzt:



Wie die Hydrolyse des Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat-äthanalats zeigte, ist dies jedoch nicht der Fall. Es gelang bis zu 50 % des in der Ausgangs-
verbindung enthaltenen Acetaldehyds zurückzugewinnen. Auch bei der Hydro-
lyse des Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-acetonats konnte zum
grössten Teil das Aceton zurückgehalten werden. In keinem Falle reagiert das
Oxonium-Ion mit der Oxoverbindung im Sinne einer Kondensation.

Der Grund, warum trotz des zweifellos vorhandenen reaktionsfähigen
Oxonium-Ions mit der mesomeren Struktur des Elektronensextetts am Kohlen-
stoff keine Kondensation stattfindet, dürfte vielleicht der sein, dass es in Äthyl-
chlorid als Lösungsmittel mangels eines geeigneten basischen Akzeptors (zum
Beispiel von Wasser) nicht zur notwendigen Abdissoziation des Methylenwasser-
stoffs kommt.

Die Oxoniumsalze der Aldehyde und Ketone besitzen nicht nur die Fähigkeit
Addukte mit einem weiteren Mol Aldehyd bzw. Keton zu bilden, sie können
sich auch mit einem halben bis einem Mol Schwefeldioxyd zu Additionsverbin-
dungen vereinigen, die vermutlich im Sinne der folgenden Formeln V und VI
durch eine bzw. zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.

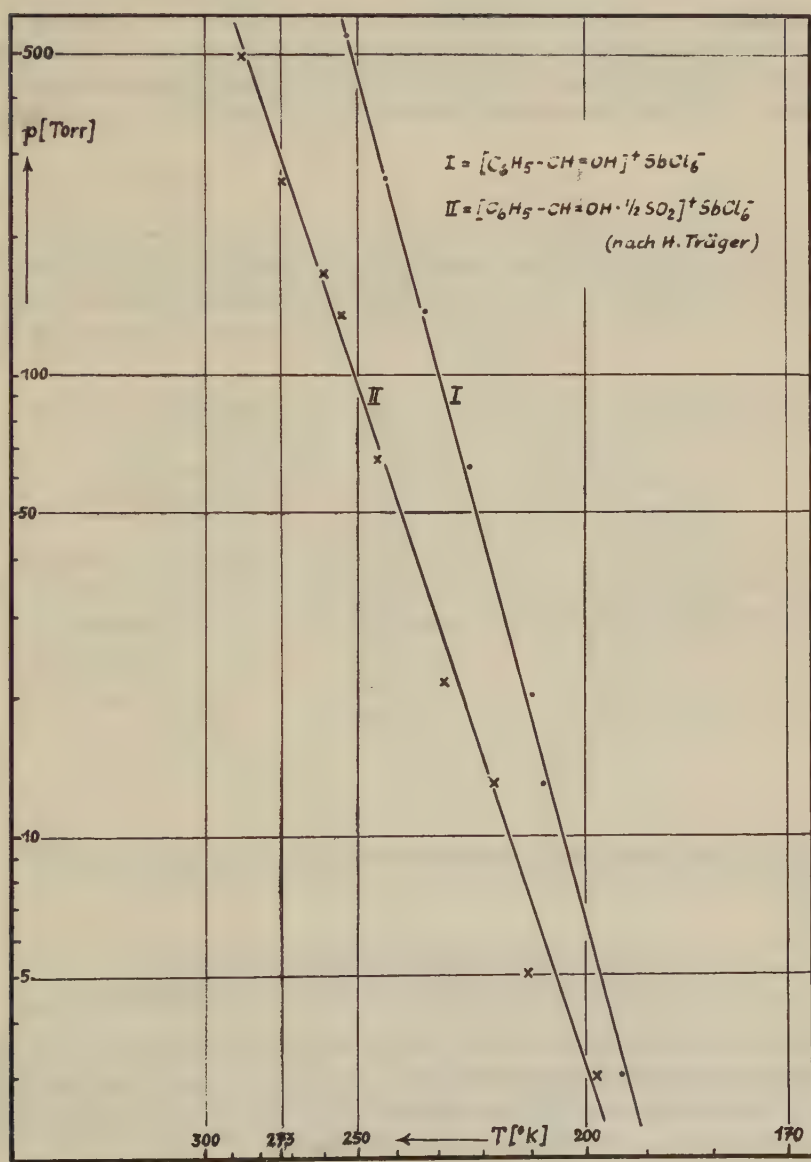


Die erste Substanz dieser Art wurde von F. KLAGES u. H. TRÄGER (Lit. 4)
bei der Darstellung des Benzal-oxonium-hexachloroantimonats in flüssigem
Schwefeldioxyd gewonnen. Sie enthält je Mol Benzaldehyd $\frac{1}{2}$ Mol Schwefel-
dioxyd und schmilzt nach Angabe von H. TRÄGER zwischen 160-180°.

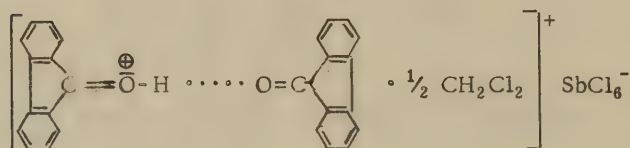
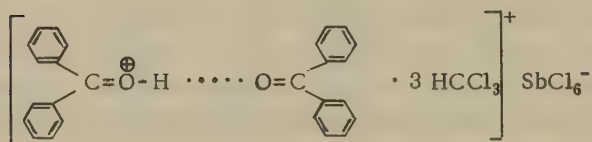
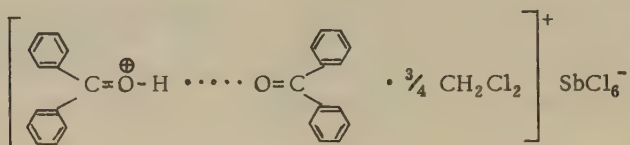
Wählt man als Lösungsmittel bei der Darstellung des Oxoniumsalzes Äthyl-
chlorid statt Schwefeldioxyd, so gelingt es, das Salz rein und schwefeldioxyd-
frei zu isolieren. (Zersetzungspunkt 181°).

Wie ein Vergleich der Zersetzungsdruckdiagramme der beiden Verbindungen
zeigt (Abb. 2a, Seite 15), liegen die Werte des schwefeldioxydfreien Oxonium-
salzes wesentlich höher als jene, die von H. TRÄGER bei der von ihm dargestell-
ten Verbindung gemessen wurden. Die Bindung von Schwefeldioxyd scheint also
bei den Oxoniumsalzen der Oxokörper wie bei den anderen Addukten (z.B.
Ätheraten, Acetonat usw.) mit einer Stabilisierung verbunden zu sein.

Abb. 2a Zersetzungsdruckkurven der Benzal-oxonium-hexachloroantimonate



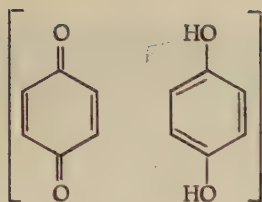
Eine interessante Erscheinung beobachteten wir bei der Darstellung des Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat-benzophenonats sowie des Fluorenyliden-oxonium-hexachloroantimonat-fluorenonats. Bei Anwesenheit von Methylenchlorid oder Chloroform gelingt es in keinem Falle, die erwähnten Salze durch Trocknen im Hochvakuum ohne Zersetzung von den Lösungsmitteln zu befreien. Man erhält Verbindungen folgender Zusammensetzung:



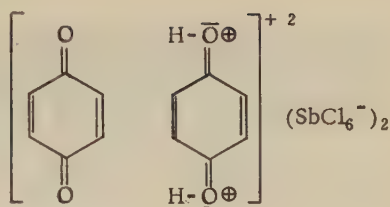
Die erwähnten Oxoniumsalze bilden vermutlich Mischkristallisate mit den Lösungsmitteln.

3. Antimonpentachlorid-Addukte von Chinonen und Versuche zur Darstellung von Chinon-oxoniumsalzen

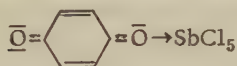
Die Chinone stellen cyclische ungesättigte Dioxoverbindungen dar, die vor allem deshalb in unsere Untersuchungen hereinbezogen wurden, weil die Ähnlichkeit der Chinhydrone mit den erwarteten Chinonaten der theoretisch denkbaren Oxoniumsalze der Chinone interessant erschien.



Chinhydron



Infolge der am Sauerstoffatom vorhandenen freien Elektronenpaare sind die Chinone grundsätzlich in der Lage, mit Komplexbildnern wie Antimonpentachlorid Additionsverbindungen einzugehen. Bei Versuchen mit Benzochinon erhält man sowohl ein Mono- als auch ein Diaddukt.



Monoaddukt (rot)



Diaddukt (gelb)

In Übereinstimmung mit den auf den Seiten 9-11 angestellten Überlegungen bewirkt die Addition eines Komplexbildners wie Antimonpentachlorid an das Chinonsystem eine verstärkte Mesomerie und im Zusammenhang damit eine Farbvertiefung.



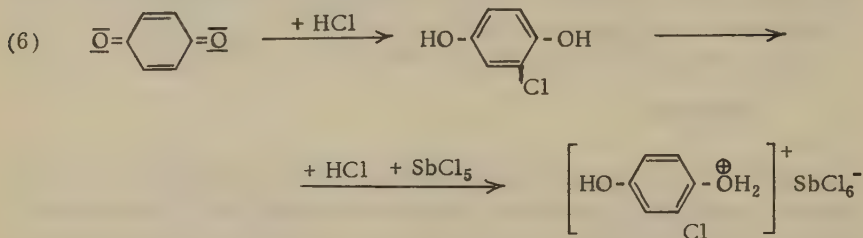
(a)

(b)

Neben den Grenzstrukturen, in denen die positive Ladung im Kern sitzt, ist eine weitere mit positiver Ladung am nichtbesetzten Sauerstoff (b) mit einzu- beziehen. Beim Benzochinon-diantimonpentachlorid-Addukt ist diese Struktur kaum an der Mesomerie beteiligt. Dies dürfte vielleicht mit ein Grund für die relativ geringe (gelbe) Färbung dieser Verbindung sein.

Leider waren die Versuche Benzochinon mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid, sowie das Diaddukt durch Einwirkung von Chlorwasserstoff bei -75° , zum Chinon-oxonium-hexachloroantimonat überzuführen ohne Erfolg.

Man erhält stattdessen eine Verbindung mit 7 Chloratomen auf ein Antimonatom, deren Analysenwerte auf eine in erster Stufe erfolgte Addition eines Mols Chlorwasserstoff an das Chinon schliessen lassen.



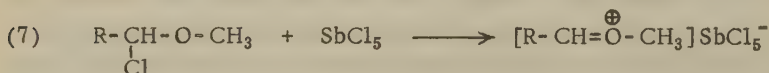
Um die störende 1,4-Addition von Chlorwasserstoff auszuschalten, diente in den folgenden Versuchen das Anthrachinon als basische Komponente. Die ausserordentliche Schwerlöslichkeit dieses Chinons in allen hier geeigneten Lösungsmitteln gestattete zwar die Umsetzung mit Antimonpentachlorid zu dem von K. H. MEYER 1908 (Lit. 8) beschriebenen zinnoberroten Diaddukt, dagegen bereitete die Überführung dieser Verbindung zu einem genau definierten Oxoniumsalz grosse Schwierigkeiten. Es wurden nur rote bis dunkelrote, sehr zersetzliche Substanzen wechselnder Zusammensetzung mit Antimon-Chlor-Verhältnissen von 1:5.7 bis 1:6.0 erhalten.

II. Alkyliden-alkyl-oxoniumsalze

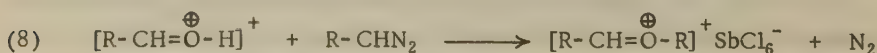
1. Allgemeines

Für die Darstellung der alkylierten Oxoniumsalze der Oxoverbindungen stehen uns grundsätzlich drei Methoden zur Verfügung:

1. Die von F. KLAGES u. H. TRÄGER (Lit. 4) beschriebene Abspaltung eines Cl-Anions aus α -Chloralkyläthern mit Hilfe von Antimonpentachlorid:



2. Die Alkylierung der Alkyliden-oxoniumsalze mittels Diazomethan oder anderen Diazoverbindungen:



3. Die Umsetzung von Oxoverbindungen mit Antimonpentachlorid und Alkylhalogeniden:



2. α -Chloralkyl-methyl-äther

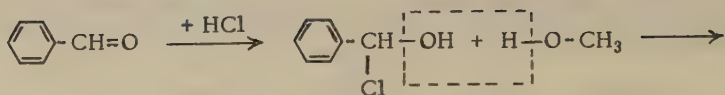
Die für die Darstellung der Alkyliden-methyl-oxoniumsalze nach der ersten Methode als Ausgangssubstanz dienenden α -Chloralkyl-methyl-äther stellt man am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung eines Aldehyds in Methanol dar. Auf diese Weise wird der α -Chloräthyl-methyl-äther nach R. RÜBECAMP u. A. GEUTHER (Lit. 9) gewonnen.

Die Chlormethyl-alkyläther sind in Analogie dazu durch Behandeln einer Suspension von Paraformaldehyd in den entsprechenden Alkoholen mit Chlorwasserstoff erhältlich. Ein Beispiel hierfür ist die Gewinnung des Monochlor-dimethyläthers nach J. HOUBEN u. H. ARNOLD (Lit. 10).

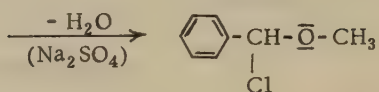
In einigen speziellen Fällen erhält man die α -Chloralkyläther aus Acetalen mittels Thionylchlorid nach B. MYLO (Lit. 11). Auch die Behandlung von Acetalen mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von Alkylchlorid oder die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Acetale (Lit. 12) führt manchmal zu den α -Chloralkyläthern.

Für die Bildung des für unsere Zwecke benötigten α -Chlorbenzyl-methyl-äthers sowie des α -Chlorisopropyl-methyl-äthers standen keine geeigneten Vorschriften zur Verfügung. Lediglich in einer Arbeit von H. HÜBNER u. F. BENTE (Lit. 13) wurde von einem α -Chlorbenzyl-äthyläther als Nebenprodukt berichtet. Dieser soll durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzalchlorid entstanden sein. Es ist uns jedoch nicht gelungen, denselben auf diesem Wege zu gewinnen.

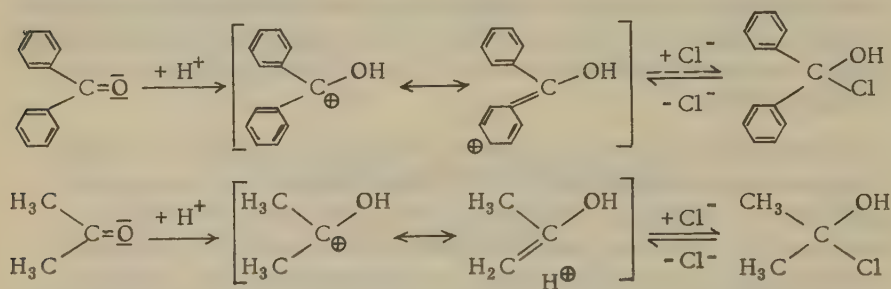
Auch die Behandlung des Benzdimethylacetals mit Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid lieferte neben anderen Zersetzungsprodukten meistens Benzaldehyd. Versuche die erwähnten α -Chloralkyläther durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzaldehyd bzw. Aceton und Methanol darzustellen waren erst erfolgreich, als die Reaktion bei tiefer Temperatur und bei Anwesenheit eines H_2O -Akzeptors (wasserfreies Natriumsulfat) durchgeführt wurde. Der Bildungsmechanismus lässt sich wie folgt formulieren:



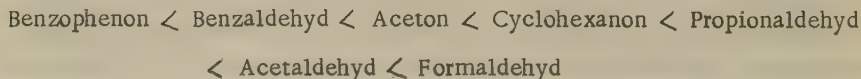
(10)



Wie aus Gleichung (10) ersichtlich, wird in erster Stufe Chlorwasserstoff an die Carbonylverbindung unter Bildung eines Chlorhydrins addiert. Je leichter dieses Zwischenprodukt entsteht, um so besser sind die Voraussetzungen für die unter Wasserabspaltung mit einem Alkohol im Sinne einer Acetalisierung erfolgende α -Chloralkyläther-Synthese. Die Chlorwasserstoff-Addition stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar, die von der Art der Oxoverbindung abhängig ist. Die Einflüsse der an der Carbonylgruppe hängenden Liganden sind teils sterischer Natur, teils sättigen sie auch durch Resonanz bzw. Hyperkonjugation die für die kryptionische Angliederung des Chlors erforderliche Elektronenlücke am Kohlenstoff weitgehend ab.



Ordnen wir einige im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Carbonylverbindungen nach steigender Tendenz zur Chloralkyläther-Bildung an, so ergibt sich etwa folgende Reihe:



Während sich Formaldehyd besonders leicht in α -Chloräther überführen lässt, ist dies bisher beim Benzophenon noch nicht gelungen.

3. Alkyliden-methyl-oxoniumsalze

Die Bildung der Alkyliden- bzw. Aralkyliden-methyl-oxoniumsalze nach dem TRÄGERSchen Verfahren aus den entsprechenden α -Chloräthern und Antimonpentachlorid verläuft auch bei den hier untersuchten sehr zersetzlichen α -Chloräthern glatt und mit hohen Ausbeuten. Die auf diese Weise erhaltenen Alkyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonate sind im allgemeinen etwas beständiger als die am Sauerstoff noch wasserstoffhaltigen Oxoniumsalze der Oxoverbindungen. Sie stellen jedoch wie diese stark hygroskopische und in Methylenchlorid und Äthylchlorid schwerlösliche kristalline Substanzen dar. Die Temperaturempfindlichkeit ist grösser als bei den Trialkyl-oxoniumsalzen. So lassen sich die Alkyliden-methyl-oxoniumsalze in der Mehrzahl der Fälle nur bei Temperaturen unter -20° längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

4. Versuche zur Darstellung von Alkyliden-alkyl-oxoniumsalzen mittels aliphatischer Diazoverbindungen

Alle bisher angestellten Versuche einer Methylierung der Alkyliden-oxoniumsalze mittels Diazomethan waren ohne Erfolg. Durch die Schwerlöslichkeit der Oxoniumsalze in allen für diese Zwecke geeigneten nichtbasischen Lösungsmitteln mussten die Umsetzungen in Suspension vorgenommen werden. In den ersten Versuchen wurde das Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat in Methylenchlorid bei -75° suspendiert, und bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von Diazomethan (2-3 Mole) im gleichen Lösungsmittel hinzuge tropft. Es entstanden gelbbraune oder orangefarbige Lösungen, aus denen beim Eindampfen im Hochvakuum nur dunkle viskose Substanzen isoliert werden konnten.

Nach Behandlung einer Suspension des Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonats in Methylenchlorid mit überschüssigem Diazomethan liess sich im Reaktionsrückstand nur das Acetonat der Ausgangsverbindung nachweisen.

Das Versagen der Methylierung mit Diazomethan führen wir darauf zurück, dass die Alkyliden-oxoniumsalze selbst bei tiefen Temperaturen noch eine relativ grosse Chlorwasserstofftension besitzen. Dies hat zur Folge, dass nur der abgespaltene Chlorwasserstoff mit dem Diazomethan unter Bildung von Methylenchlorid reagiert.

Ferner dürfte die katalytische Zersetzung des Diazomethans an der Oberfläche des in Suspension vorliegenden Oxoniumsalzes eine wesentliche Rolle spielen.

Nachdem sich herausstellte, dass das Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat sowie dessen Acetonat ausschliesslich in flüssigem Schwefeldioxyd

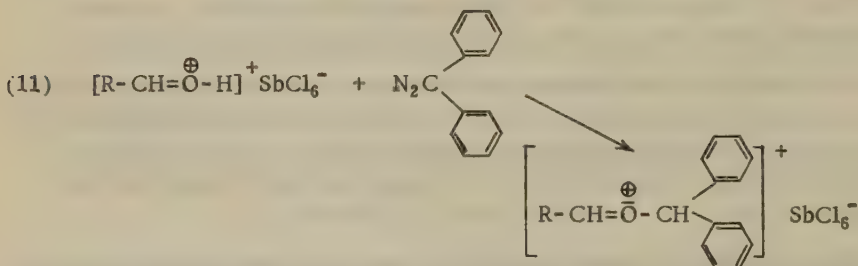
gut löslich sind, wurden weitere Versuche zur Alkylierung mit Diazomethan mit SO_2 -Lösungen dieser Salze vorgenommen, obwohl die Möglichkeit einer evtl. Reaktion des Diazokörpers mit Schwefeldioxyd bestand.

Bei der Behandlung des Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonats mit zwei Molen Diazomethan in fl. Schwefeldioxyd war zwar eindeutig eine Reaktion zu beobachten; aus dem nach dem Eindampfen verbleibenden braunen Rückstand gelang es aber nur, das Acetonat des Ausgangssalzes in kristallisiertem Zustand zurückzugewinnen und durch Analyse zu identifizieren.

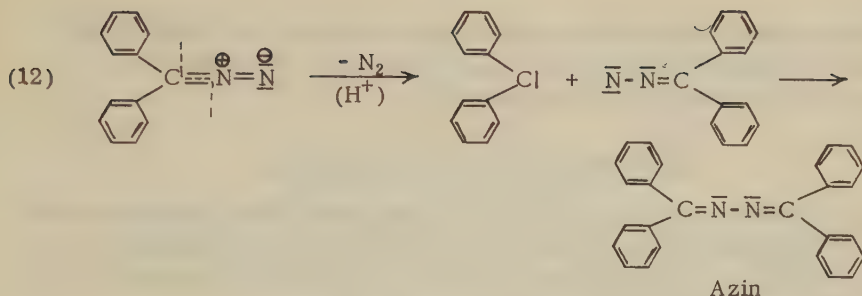
Auch bei Umsetzungen des in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Acetonats mit Diazomethan liessen sich aus dem Reaktionsrückstand nur bis zu 20% der Ausgangsverbindung in reiner kristalliner Form zurückerhalten. Irgendwelche Anhaltspunkte, die auf eine Alkylierung des Oxoniumsalzes schliessen lassen, waren nicht zu beobachten. Weitere Versuche mit Diazomethan wurden daraufhin nicht mehr unternommen.

Um in grösseren Konzentrationen arbeiten zu können, wurden auch das Diphenyldiazomethan und das Diazofluoren zu Umsetzungen mit Alkyliden-oxonium-hexachloroantimonaten herangezogen. Diese Diazokörper sind sehr bequem zu handhaben und werden leicht nach den Vorschriften von H. STAUDINGER (Lit. 14) in genügender Reinheit gewonnen. Sie lassen Alkylierungsprodukte der Oxoniumsalze erwarten, die gegenüber den Ausgangsstoffen eine stark geänderte Zusammensetzung aufweisen und wegen Häufung aromatischer Gruppen besonders gut kristallisieren sollten.

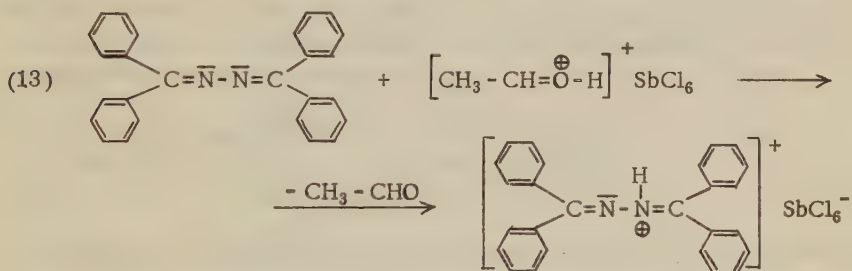
Bei der Reaktion dieser Diazokörper mit den Oxoniumsalzen des Acetaldehyds und des Acetons trat jedoch ebenfalls nicht die erwartete Alkylierung des Oxoniumsalzes ein:



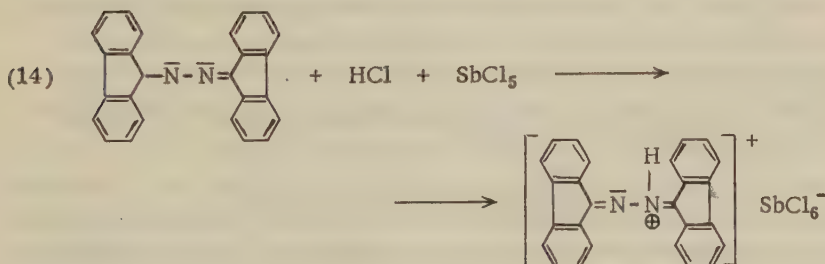
Man erhält stattdessen, wie schon H. STAUDINGER (Lit. 14) bei seinen Untersuchungen über die Zersetzung dieser Diazokörper mit Säuren beschrieben hat, in erster Stufe das Azin:



Dieses reagiert dann mit dem Alkyliden-oxoniumsalz unter Basenaustausch, wobei sich ein Aziniumsalz bildet.



Zur Identifizierung der aus den Diazoverbindungen erhaltenen Aziniumsalze wurden diese aus dem anderweitig gewonnenen Diphenylketazin sowie dem Fluorenon-azin durch Reaktion mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid synthetisiert.



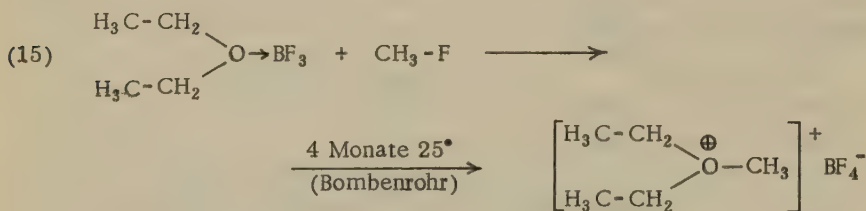
Durch ihre besondere Schwerlöslichkeit in allen nichtbasischen Lösungsmitteln lassen sie sich allerdings nur schwer umkristallisieren und analysenrein darstellen.

Ausserdem tritt besonders beim Diphenylketaziniumsalz der Effekt des Mit-
auskristallisierens von Lösungsmittel auf, welches sich ohne Zersetzung des
Salzes nicht mehr quantitativ entfernen lässt.

5. Arylmethyl-alkyliden-oxoniumsalze

In der Reaktion eines der einsamen Elektronenpaare einer Oxoverbindung mit
einem Alkylhalogenid als Alkylierungsmittel in Gegenwart eines geeigneten
Komplexbildners, ergibt sich ein weiterer Weg, um zu alkylsubstituierten Oxo-
niumsalzen der Oxoreihe zu gelangen.

Bei den Äthern ist es H. MEERWEIN (Lit. 1) 1937 erstmals gelungen, auf diese
Weise tertiäre Oxoniumsalze darzustellen:

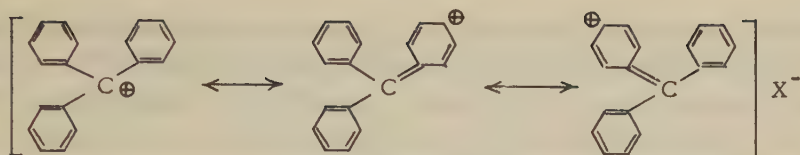


Durch die stark exotherm verlaufende Bildung des Fluoborat-Anions wird die
Abdissoziation des Alkylrestes von Halogen und die darauffolgende Alkylierung
des Sauerstoffs ermöglicht. Diese Versuche verliefen allerdings sehr langsam.
Wenn man annimmt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Lö-
sung der Kohlenstoff/Halogen-Bindung besteht, sollte man eine wesentliche
Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten, wenn man Alkylhalogenide
zur Umsetzung bringt, die ihr Halogen besonders leicht abdissoziieren.

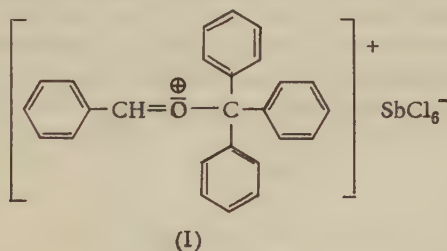
Aus dieser Überlegung heraus fanden in einigen Versuchen zur Darstellung
von Alkyliden-alkyl-oxoniumsalzen das Triphenylchlormethan und das Benz-
hydrylchlorid als alkylierende Halogenide Anwendung. Auch das Benzylchlorid
wurde untersucht. Es erwies sich jedoch als ungeeignet, da es unter dem Einfluss
des Komplexbildners sofort polymerisierte.

a) Triphenylmethyl-alkyliden-oxoniumsalze

Das Triphenylchlormethan bildet unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid
oder Antimonpentachlorid sehr leicht das entsprechende Carbeniumsalz. M. GOM-
BERG (Lit. 15) ist es schon 1902 gelungen, das orangerote Triphenylcarbenium-
hexachloroantimonat zu isolieren. Durch weitgehende Mesomerie verteilt sich
die positive Ladung des Kations über das ganze Molekül.



Das Salz wird dadurch verhältnismässig stabil und reaktionsträge. Die alkylierenden Eigenschaften des Trityl-Kations sind deshalb verhältnismässig gering und treten bei den schwach basischen Sauerstoffverbindungen wie Äthern und Oxokörpern nur sehr wenig in Erscheinung. Es konnte daher bei der Einwirkung von Diäthyläther bzw. Aceton auf das Triphenylcarbenium-hexachloroantimonat kein Entstehen der entsprechenden Oxoniumverbindungen beobachtet werden. Nur nach Zugabe von Benzaldehyd zu einer Suspension des Trityl-carbeniumsalzes bei tiefen Temperaturen erhält man eine orangegelbe Verbindung, deren Analysenwerte auf die Existenz eines Benzyliden-triphenylmethyl-oxonium-hexachloroantimonats (I) schliessen lassen.



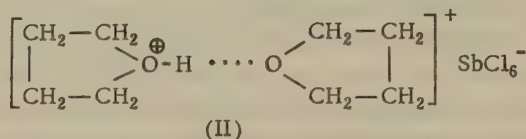
Auffallend ist, dass das Benzophenon, welches den Benzaldehyd an Basizität noch übertrifft, ebenfalls nicht mit dem Trityl-hexachloroantimonat reagiert. In diesem Falle spielt vielleicht die gegenseitige sterische Hinderung der insgesamt fünf Phenylreste im Kation eine gewisse Rolle.

b) Diphenylmethyl-alkyliden-oxoniumsalze

Das Benzhydrylchlorid ähnelt in seiner Dissoziationsneigung dem Tritylchlorid in hohem Masse. Es dissoziiert wie dieses in Nitromethan als Solvens teilweise in das Benzhydryl-carbenium-Ion, welches sich durch auftretende Halochromie anzeigt, und gibt mit Antimonpentachlorid das bisher noch nicht beschriebene orangefarbige Diphenylcarbenium-hexachloroantimonat. Das Carbeniumsalz fällt in guter Ausbeute beim Zusammengeben der Äthylchloridlösungen beider Komponenten (-75°) aus und reagiert nach den bisher angestellten Versuchen mit den einzelnen Oxo- bzw. Oxyverbindungen sehr unterschiedlich.

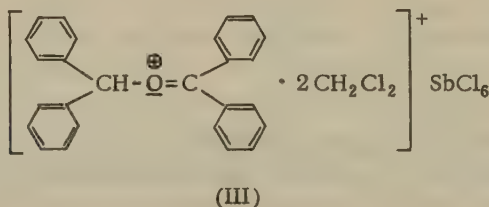
Bei der Umsetzung mit Benzaldehyd beispielsweise entsteht das Benzaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt, welches analysiert und identifiziert wurde.

Mit Tetrahydrofuran, Benzhydrylchlorid und Antimonpentachlorid bildet sich, nach den Analysen zu schliessen, das von F. KLAGES u. H. MEURESCH (Lit. 2) beschriebene Tetramethylen-oxonium-hexachloroantimonat-tetrahydrofuranat (II).



Der Zersetzungspunkt der Substanz stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.

Nur bei der Reaktion mit Benzophenon war es möglich, eine Verbindung zu isolieren, die mit grosser Wahrscheinlichkeit als das Benzhydryl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat (III) betrachtet werden darf. Die, wie alle Oxoniumsalze des Benzophenons, gelbe Substanz kristallisierte aus Methylenchlorid in roten Kristallen mit zwei Molen des Lösungsmittels.



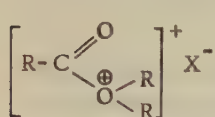
III. Acyl-dialkyl- und Acyl-alkylden-oxoniumsalze

Eine neue Klasse von Acidiumverbindungen

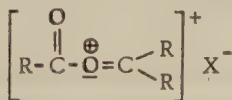
Die organischen Sauerstoffverbindungen stellen wegen ihrer freien Elektronen-paare schwach basische Substanzen dar und sind daher grundsätzlich Acylierungen zugänglich.

Während sich Alkohole und Carbonsäuren verhältnismässig leicht unter Abspaltung eines Protons mit Acylierungsmitteln zu den entsprechenden Estern und Säureanhydriden umsetzen, sind Acylierungsreaktionen von Äthern und Carbonylverbindungen bisher nicht bekannt. Sie müssten, weil hier kein Proton mehr

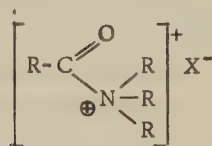
abgespalten werden kann, wie die Acylierung der tertiären Amine, die erst vor kurzem von F. KLAGES u. E. ZANGE (Lit. 16) beschrieben wurde, zu Oxoniumsalzen folgender Struktur führen:



Acyl-dialkyl-
oxoniumsalze (I)

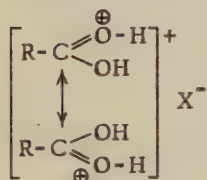


Acyl-alkylden-
oxoniumsalze (II)

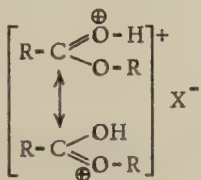


Carbonamidium-
salze (III)

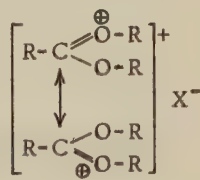
Die Acyldialkyl- und Acyl-alkylden-oxoniumsalze können als neue Klasse von Acidiumsalzen betrachtet werden. Im Gegensatz zu den von H. MEERWEIN (Lit. 5) über die Orthoester erhaltenen Dialkyl-acidiumsals (VI) und den von F. KLAGES u. E. ZANGE (Lit. 16) beschriebenen nicht alkylierten (IV) und Monoalkyl-acidiumsals (V), besitzen diese Verbindungen des Typus (I) kaum mehr die Mesomeriemöglichkeiten, wie sie allgemein bei Carbonsäurederivaten beobachtet werden, da die einzige evtl. denkbare Grenzstruktur (VII) wegen des doppelt positiv geladenen Sauerstoffs ausserordentlich energiereich sein muss.



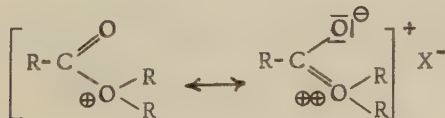
Acidiumsals (IV)



Monoalkyl-
acidiumsals (V)



Dialkyl-
acidiumsals (VI)

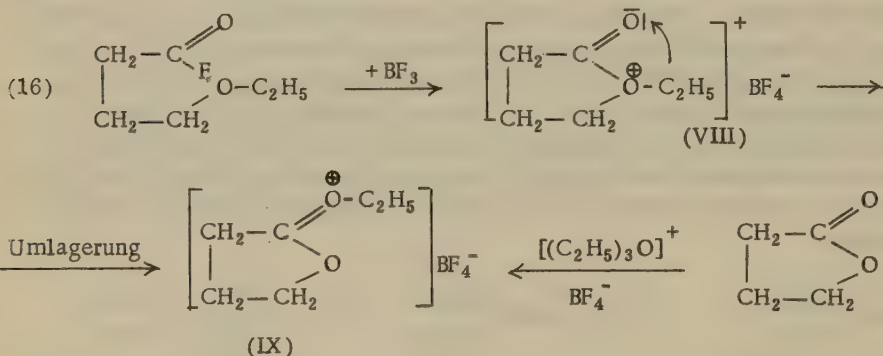


(I)

(VII)

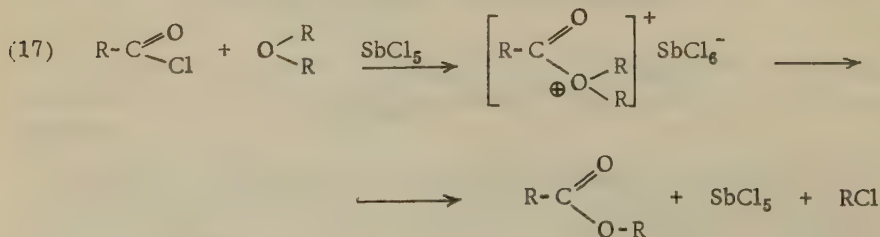
Die Acyloxoniumsalze sind aus diesem Grunde sehr reaktionsfähige und instabile Verbindungen. Sie besitzen ein hohes Acylierungspotential und sollten noch viel leichter als die Carbonamidiumsals unter Bildung von mesomerie-stabilisierten Carbonsäurederivaten ihren Acylrest auf basische Agenzien übertragen.

Versuche von H. MEERWEIN u. Mitarb. (Lit. 17) ein cyclisches Acyl-dialkyl-oxoniumsalz darzustellen sind nicht gelungen. Bei der Einwirkung von Bortri-fluorid auf das γ -Äthoxybuttersäurefluorid wurde nicht das als Zwischenstufe vermutete Äthylbutyrolaktonium-tetrafluorborat (VIII) mit der Äthylgruppe am Brückensauerstoff erhalten, sondern durch Umlagerung das isomere, mesomerie-stabilisierte Dialkyl-acidiumsals (IX), welches auch durch Alkylierung des Butyrolaktons mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat entsteht.



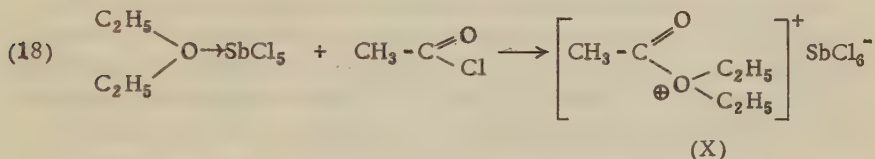
Dieses Acidiumsals lässt sich mit Natriumäthylat in das Diäthoxy-tetrahydro-furan überführen, was als Beweis für die oben angeführte Struktur gelten kann.

Auch bei den Ätherspaltungen mittels Säurechloriden und Komplexbildnern (AlCl_3 , BF_3 usw.) nach Arbeiten von H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER (Lit. 18) waren die als Zwischenprodukte erwarteten Acyl-oxoniumsalze nicht zu isolieren:



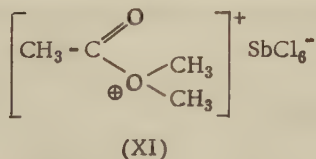
Trotzdem, auf Grund der oben angestellten theoretischen Überlegungen und der experimentellen Ergebnisse von H. MEERWEIN, nur mit einer geringen Bildungstendenz der Acyl-dialkyl-oxoniumsalze und der evtl. Neigung zu ihrer Umlagerung in die Dialkyl-acidiumsalse (siehe Gleichung 16) zu rechnen war, wurde versucht, sie unter möglichst schonenden Bedingungen durch Acylierung der Äther mit den stärksten bisher bekannten Acylierungsmitteln, den Carboxoniumsalzen, zu gewinnen.

Als erstes wurde eine Suspension des Diäthyläther-Antimonpentachlorid-Addukts in Methylenchlorid bei -75° mit Acetylchlorid versetzt und langsam unter Rühren auf 0° erwärmt. Hierbei entsteht eine hellgelbe kristalline Verbindung mit dem genauen, für das Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat (X, GL 18) zu fordernden Chlor- und Antimongehalt.



Es war nun der Beweis zu erbringen, dass hier, nicht wie im Falle des Äthylbutyrolaktonium-fluorborats, eine Umlagerung zum Dialkyl-acidiumsals (VI) erfolgt ist, sondern ein echtes Dialkyl-acyl-oxoniumsals vorliegt. Zu diesem Zwecke wurde das Salz hydrolysiert. Es entstanden Diäthyläther und Essigsäure, die sich in guter Ausbeute isolieren und identifizieren liessen. Damit kann die Struktur (X) für diese Verbindung als gesichert gelten. Es scheint sich tatsächlich ein Acidiumsals mit zwei Äthylgruppen am Sauerstoff gebildet zu haben.

In einem weiteren Versuch gelang die Darstellung des hellroten Acetyl-dimethyl-oxonium-hexachloroantimonats (XI) nach dem gleichen Verfahren.



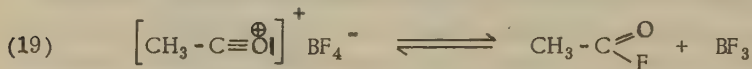
Auch hier liess sich der Strukturbeweis durch Hydrolyse erbringen. Der in Freiheit gesetzte Dimethyläther konnte aufgefangen und nach Überführung in das Antimonpentachlorid-Addukt durch Analyse identifiziert werden.

Beide Acyl-dialkyl-oxonium-hexachloroantimonate waren eigenartigerweise gefärbt. Eine befriedigende Erklärung für die auftretende gelbe bzw. hellrote Farbe ist noch nicht gefunden.

Wie umfangreiche Untersuchungen ergaben, bilden der Dimethyl- und der Diäthyläther bemerkenswerte Ausnahmen. Trotz intensiver Bemühungen war es bei höheren Äthern wie beispielsweise dem n-Dipropyl- und n-Dibutyläther nicht mehr möglich, die zugehörigen Acyl-dialkyl-oxoniumsalze zu gewinnen. Man erhält bei der Reaktion der jeweiligen Antimonpentachlorid-Addukte mit Acetylchlorid undefinierbare Substanzgemische, die ein Antimon/Chlor-Verhältnis von 1:5,4 bis 1:6 aufweisen. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass bei diesen Reaktionen schon eine teilweise Spaltung der Äther im Sinne von H. MEER-WEIN (Gl. 17) eingetreten ist, da die Hydrolysate esterartigen Geruch zeigten.

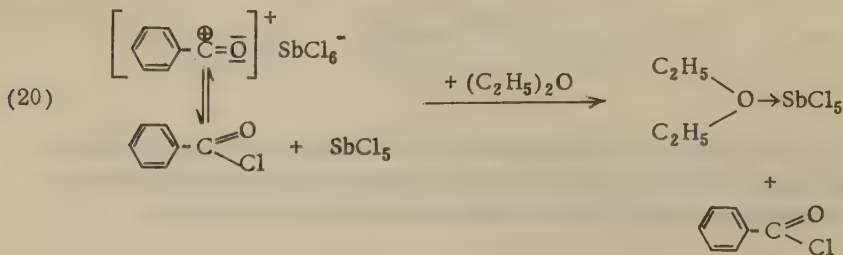
Eine andere Ausweichmöglichkeit beobachtet man im Falle des β, β' -Dichlordiäthyläthers. Hier ist das Antimonpentachlorid-Addukt so stabil, dass es selbst bei Zimmertemperatur mit Acetylchlorid nicht reagiert. Das bisher noch nicht bekannte farblose Addukt (Zers. Pkt. 103°) wurde analysiert und nach erfolgter Hydrolyse der Dichlordiäthyläther fast quantitativ zurückgewonnen.

Nach den Arbeiten über die Carboxoniumsalze von F. SEEL (Lit. 19) sind diese selbst bei tiefen Temperaturen schon in beträchtlichem Masse in das Säurechlorid und den Komplexbildner zerfallen:



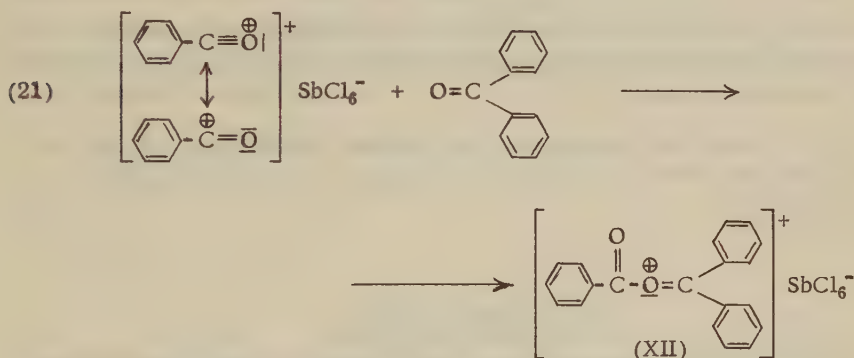
Bei der Behandlung der Äther mit Carboxoniumsalzen kann deshalb statt der Acylierung oder Ätherspaltung durch Abfangen des Komplexbildners aus dem Gleichgewicht (Gl. 20) auch Adduktbildung eintreten.

Diese Reaktion war bei der Einwirkung von Diäthyläther auf eine Suspension des Phenylcarboxonium-hexachloroantimonates in Methylenchlorid zu beobachten.

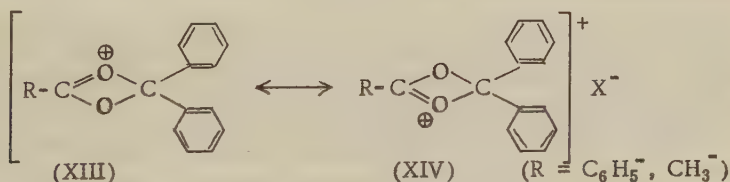


Die Acylierung einer Oxoverbindung liess sich bisher nur im Falle des Benzophenons verwirklichen. Diese Verbindung ist infolge Mesomeriestabilisierung der Grenzstruktur mit aufgerichteter C=O-Doppelbindung (siehe I, Seite 11) das bekanntlich am stärksten basische Keton.

Bei der Einwirkung von Phenylcarboxonium-hexachloroantimonat auf Benzophenon entstand das gelbe Benzoyl-diphenyl-methylenoxonium-hexachloroantimonat (XII).

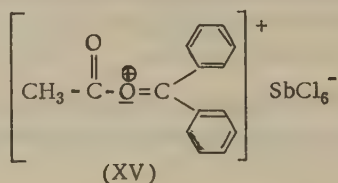


Zum Beweise der Struktur wurde das Salz mit verdünnter Natronlauge hydrolysiert und die wässrige Suspension filtriert. Aus dem Filtrat liess sich durch Ansäuern die Benzoesäure ausfällen, während aus dem Rückstand das Benzophenon durch Extraktion mittels Äther isoliert wurde. Auf Grund der erhaltenen Hydrolysenprodukte dürfte für dieses Salz hauptsächlich die Struktur eines Acylalkylden-oxoniumsalzes in Betracht kommen. Allerdings kann hier durch das Hydrolysenergebnis die Möglichkeit der Bindung des Carbonylkohlenstoffs an beide Sauerstoffatome unter Bildung eines wieder zur Carbonsäuremesomerie befähigten, einen viergliedrigen Ring aufweisenden Acidiumsalzes (XIII-XIV), nicht ausgeschlossen werden.



In einem weiteren Versuch gelang es, durch Umsetzung von Benzophenon mit Acetyl-carboxonium-hexachloroantimonat ebenfalls eine gelbe Verbindung zu erhalten, die, nach den Analysen zu schliessen, als das Acetyl-diphenyl-

methylen-oxonium-hexachloroantimonat (XV) anzusehen ist.



Das Salz wurde noch nicht näher untersucht, aber auch hier muss unter Umständen mit der möglichen Konstitution eines cyclischen Acidiums Salzes (XIII bis XIV) gerechnet werden.

Versucht man, statt Benzophenon den weniger basischen Benzaldehyd mit Phenylcarboxoniumsalz zu acylieren, so überwiegt die Adduktbildung nach Gleichung (20).

IV. Tosyl-oxoniumsalze

Die organischen Sulfonsäurechloride besitzen wie die Carbonsäurechloride die Fähigkeit, basische Verbindungen zu acylieren. Ihre Reaktionsfähigkeit ist jedoch wegen des Fehlens einer der Carboxylgruppe vergleichbaren S=O-Doppelbindung wesentlich geringer als die der Carbonsäurechloride. Sehr wahrscheinlich geschieht auch die Ablösung des Chlor-Anions nach einem anderen Mechanismus, so dass nicht von vorneherein auf die Bildung von den Carboxonium- bzw. den Acyloxoniumsalzen analogen Verbindungen zu rechnen ist.

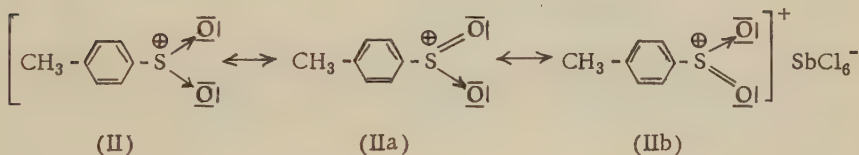
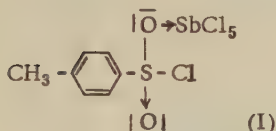
Durch einige Versuche sollte deshalb das Verhalten der Sulfonsäurechloride gegenüber Komplexbildnern (z.B. SbCl_5) erforscht werden. Ferner bestand die Aussicht, dass die möglicherweise entstehenden Sulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Komplexe mit Aldehyden, Ketonen und Äthern evtl. unter Bildung von Sulfonyl-oxoniumsalzen reagieren könnten.

Bei der Umsetzung von Tosylchlorid mit Antimonpentachlorid in Methylenchlorid bei -75° kristallisierte tatsächlich eine gelbe Verbindung der gewünschten Zusammensetzung aus. Es war nun zu untersuchen, ob diese Verbindung als gewöhnliches Addukt (I) oder als Salz mit komplexem Hexachloroantimonat-Anion (IIa, IIb, IIc) anzusehen sei.

Zu diesem Zwecke wurde ihre Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° und bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Wie aus Abb. 4 Seite 34 eindeutig hervorgeht, ist die Leitfähigkeit der Substanz unter diesen

Bedingungen sehr gross und lässt sich etwa mit denen der Oxoniumsalze vergleichen. Ferner ordnen sich die Leitfähigkeitswerte, wenn sie in einem $\Lambda/\sqrt{C}$ -Diagramm graphisch aufgetragen werden, entsprechend dem Debye-Hückelschen Gesetz für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte, auf geraden Linien an. Allerdings scheint das Gesetz hier nur bei Konzentrationen Gültigkeit zu besitzen, die kleiner als $1.3 \cdot 10^{-3}$ (Mol/Ltr.) sind.

Es kann also an dem Salzcharakter der Verbindung kaum gezweifelt werden. Unter diesen Umständen kommt vor allem die Struktur (II) in Betracht, die in den mesomeren Grenzstrukturen (IIa und IIb) wie das Schwefeldioxyd eine echte S=O-Doppelbindung enthält, also in gewissem Sinne als ein Sulfonium-Ion des Schwefeldioxyds aufzufassen ist.

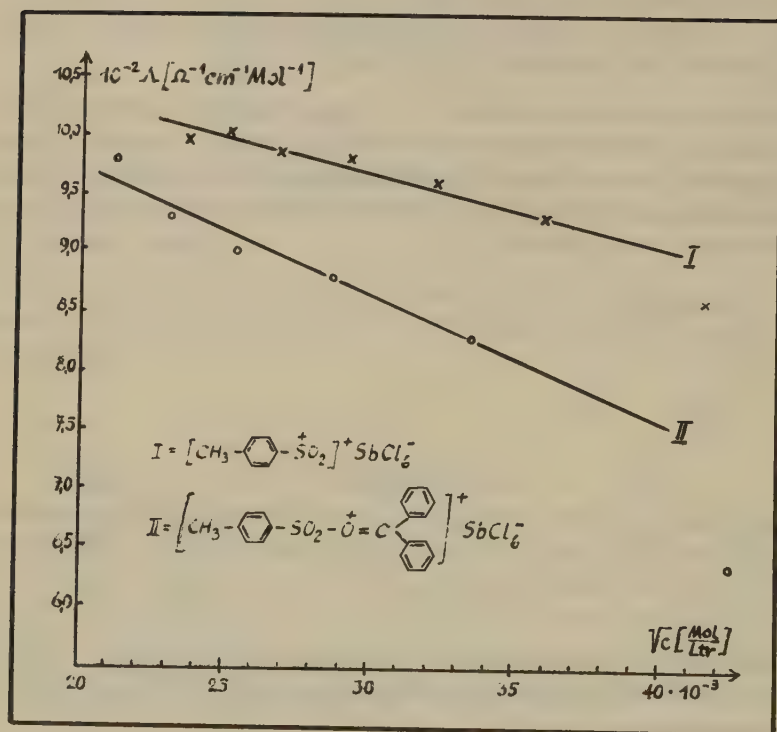


Im Hinblick auf die Salznatur der Verbindung wird vorgeschlagen, Verbindungen dieser Art in Analogie zu den ähnlich konstituierten Nitrylsalzen als Sulfonysalze zu bezeichnen.

Die einzige Tatsache die gegen eine Abspaltung des Chlors vom Schwefel unter Gleichzeitiger Bildung eines Hexachloroantimonat-Anions, und für das Vorliegen einer Additionsverbindung (I) zu sprechen scheint, ist der Verlauf der Hydrolyse, die zum Tosylchlorid zurückführt.

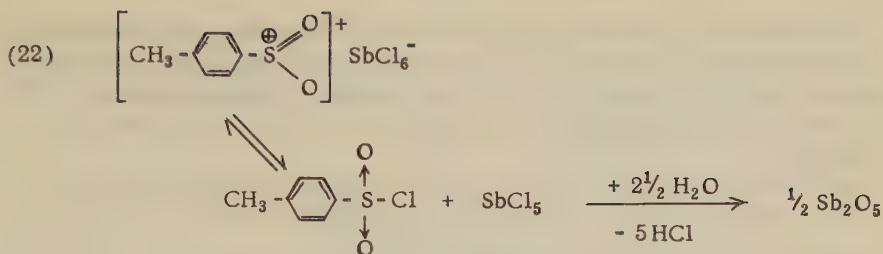
Nimmt man jedoch an, dass wie bei den Carboxoniumsalzen auch bei den Sulfonysalzen ein Gleichgewicht zwischen Säurechlorid und Komplexbildner einerseits, und Sulfonysalz auf der anderen Seite besteht, so könnte man sich vorstellen, dass bei der Einwirkung von Wasser über diese Gleichgewichtsreaktion durch Abfangen des Antimonpentachlorids das Sulfonysalz in das Sulfochlorid zurückverwandelt wird. (Siehe Gl. 22, Seite 35.)

Abb. 4 Leitfähigkeit in SO_2 bei -30°

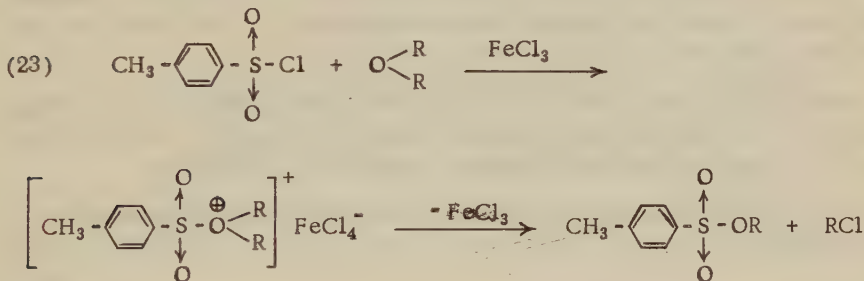


I	
$\sqrt{c}$	Λ
$41.50 \cdot 10^{-3}$	$8.60 \cdot 10^{-2}$
35.95	9.3
32.20	9.6
29.30	9.8
26.90	9.85
25.10	10
23.74	9.95

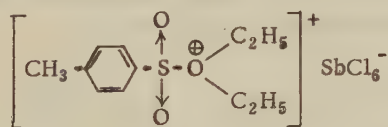
II	
$\sqrt{c}$	Λ
$42.4 \cdot 10^{-3}$	$6.36 \cdot 10^{-2}$
33.5	8.28
28.7	8.78
25.4	9.01
23.10	9.32
21.2	9.54



Einen ersten Hinweis auf die mögliche Existenz von tosylierten Oxoniumsalzen stellt die Beobachtung von H. MEERWEIN (Lit. 18) dar, dass Ätherspaltungen statt mit Carbonsäurechloriden auch mit Tosylchlorid durchgeführt werden können. Hierfür liesse sich folgender Reaktionsverlauf diskutieren:



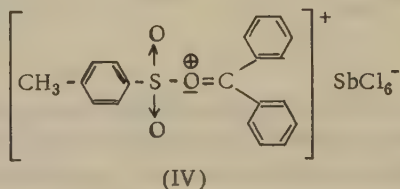
Bei dem Versuch diese Salze in Substanz durch Umsetzung des Tosyl-hexachloroantimonats mit Diäthyläther bei -75° herzustellen, verschwindet die gelbe Farbe der Ausgangssubstanz, und man erhält in der Tat eine Verbindung welche die gewünschte Zusammensetzung eines Tosyl-diäthyloxonium-hexachloroantimonats (III) aufweist:



(III)

Ein wichtiger Konstitutionsbeweis ist in der Tatsache zu erblicken, dass sich nach alkalischer Hydrolyse sowohl der Diäthyläther als auch die Toluolsulfonsäure nachweisen liessen.

Ganz ähnliche Verbindungen entstehen bei der Umsetzung des Tosyl-hexachloroantimonats mit Aceton oder Benzophenon. Im letztgenannten Falle bildet sich eine gelbe Verbindung (IV), deren Salznatur in Schwefeldioxyd bei -30° gleichfalls durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden konnte (Abb. 4, Seite 34).



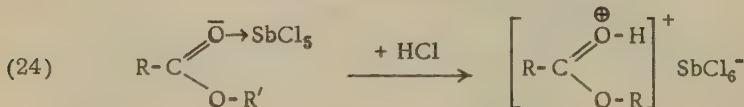
Die Leitfähigkeitswerte ergeben auch hier, wenn sie in einem $\Lambda/\sqrt{C}$ -Diagramm aufgetragen werden, bei kleineren Konzentrationen als $1.3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Ltr., gemäss dem Debye-Hückel'schen Gesetz, eine Gerade.

Verglichen mit der Kurve des Tosyl-hexachloroantimonates ist die Leitfähigkeit des Tosyl-diphenylmethylen-oxoniumsalzes etwas geringer, was vermutlich durch den Grössenunterschied der Kationen beider Salze bedingt ist.

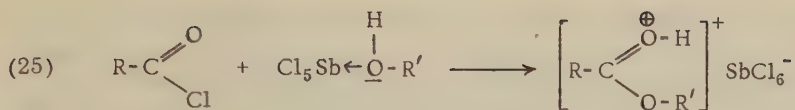
Bei der Hydrolyse erhält man aber auch hier neben Benzophenon hauptsächlich Tosylchlorid.

V. Monoalkyl-acidiums Salze aus Alkohol-Antimonpentachlorid-Addukten und Acylhalogeniden

Die Monoalkyl-acidiums Salze wurden erstmals von F. KLAGES u. E. ZANGE (Lit. 16) durch Umsetzung der Ester-Antimonpentachlorid-Addukte mit Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen dargestellt:



Im Rahmen der Acylierungsversuche von Sauerstoffverbindungen (siehe III, Seite 26-32) wurde eine weitere Methode zur Gewinnung dieser Salze gefunden. Hierbei lässt man auf eine Suspension der Alkohol-Antimonpentachlorid-Addukte in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen (-75°) Acylhalogenide einwirken:



Die Synthese über die Alkohol-Addukte ist manchmal insofern etwas bequemer, als sich das Einleiten des getrockneten Chlorwasserstoffs erübrigt.

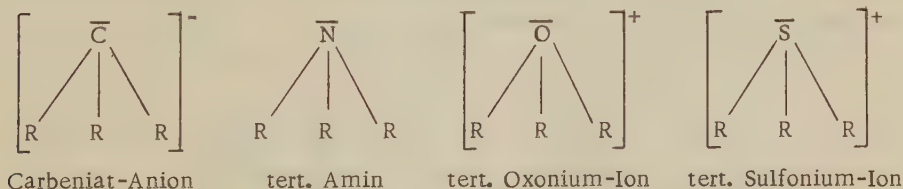
Nach vorsichtiger Hydrolyse der Acidiumsalse mit verdünnter Natronlauge konnten die freigesetzten Ester abdestilliert und identifiziert werden. Der Zersetzungspunkt für das Methylacetat-acidium-hexachloroantimonat (84-86°) stimmt mit dem von F. KLAGES u. E. ZANGE beschriebenen Präparat (Zers.-Pkt. 81-82°), unter Berücksichtigung der durch die Hygroskopizität und Instabilität der Substanz bedingten erweiterten Fehlergrenze, nahezu überein.

VI. Vorversuche zur Darstellung chinuclidinartiger Oxoniumsalse

1. Die Stereochemie des dreibindigen Sauerstoffs

Mit der Entdeckung der Trialkyl-oxoniumsalse durch H. MEERWEIN (Lit. 1) ergab sich die Frage nach der räumlichen Anordnung der drei Substituenten am Sauerstoff.

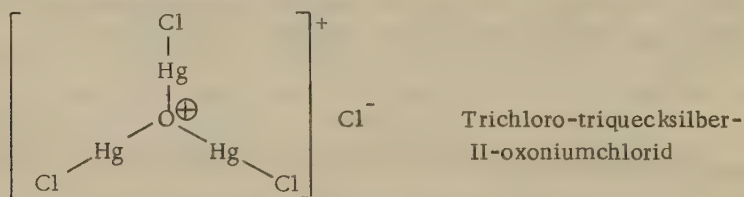
In gleicher Weise wie der Kohlenstoff in den Carbeniat-Anionen und der Stickstoff in den tert. Aminen besitzt der dreibindige Sauerstoff neben seinen drei Substituenten noch ein ungebundenes Elektronenpaar. Wir dürfen deshalb auch beim tert. Oxonium-Ion eine pyramidale Konfiguration und bei Besetzung mit verschiedenen Substituenten (R, R, R) das Auftreten von optischen Antipoden erwarten.



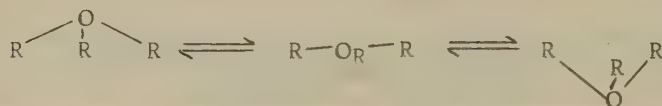
Während es W. POPE (Lit. 20) bei den tert. Sulfoniumsalzen erstmals gelungen ist, die Spaltung in die optischen Antipoden durchzuführen, ist bei den tert. Oxoniumsalzen in dieser Hinsicht wegen der vermutlich wesentlich geringeren Konfigurationsstabilität des Kations, ähnlich wie bei den Aminen, mit grösseren Schwierigkeiten zu rechnen.

Die Stereochemie des dreibindigen Sauerstoffs stellt infolgedessen ein noch kaum bearbeitetes Gebiet der organischen Chemie dar. Durch die nicht immer einfachen Darstellungsweisen und die oft sehr geringe Stabilität der tert. Oxoniumsalze wird das Arbeiten mit diesen hygroskopischen, stark alkylierenden Verbindungen sehr erschwert.

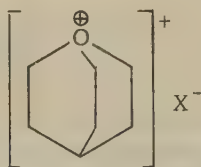
Lediglich das in der anorganischen Chemie seit langem bekannte basische Quecksilber-II-Chlorid $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ wurde von A. WEISS (Lit. 21) 1953 als tert. Oxoniumchlorid erkannt und dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Messungen ergaben für das Trichloro-triquecksilber-II-oxonium-Ion eine ebene Anordnung am Sauerstoff.



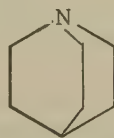
Da wir mit dem Durchschwingen des Sauerstoffatoms durch die Ebene der Substituenten wie bei den tert. Aminen rechnen müssen, stellen die Messungen von A. WEISS keinen Beweis für die ausschliesslich ebene Konfiguration des dreibindigen Sauerstoffs dar.



Sollte es jedoch gelingen den Sauerstoff in ein bicyclisches System (I), ähnlich dem Chinuclidin (II), einzubauen,



(I)

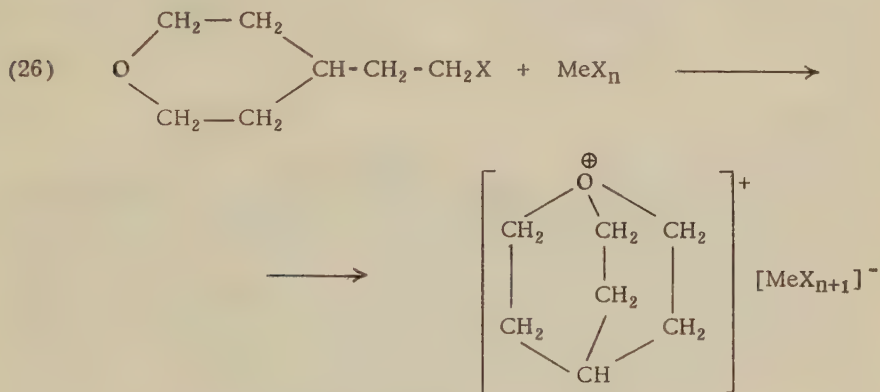


(II)

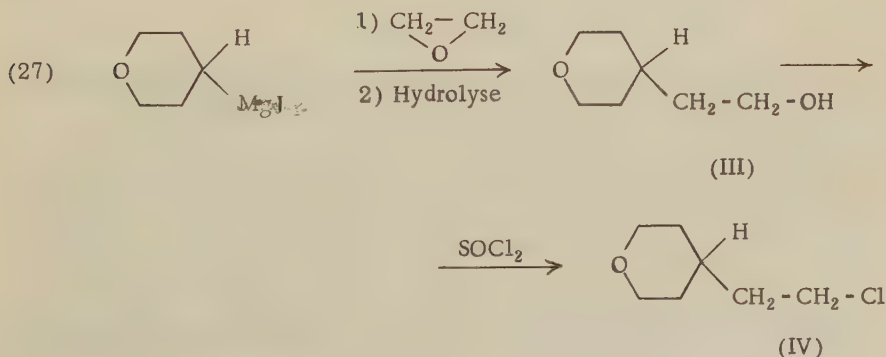
so dürfte aus Spannungsgründen kaum eine andere als die pyramidale Struktur für den dreibindigen Sauerstoff in Betracht kommen, so dass diese als gesichert gelten könnte.

2. Bicyclische Oxonium- und Acyloxoniumsalze

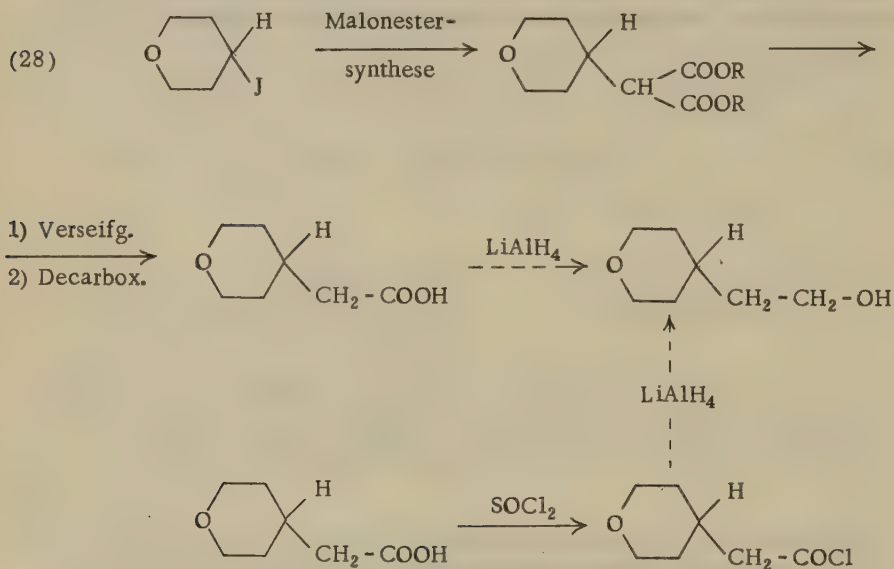
Eine Synthese dieses bicyclischen, chinuclidinartigen Oxoniumsalzes (I) zu finden, ist nicht einfach. Von den zur Darstellung tert. Oxoniumsalze bisher bekannten Methoden eignet sich in diesem Falle nur die Alkylierung eines Äthers mit einem Alkylhalogenid in Anwesenheit eines Komplexbildners nach H. MEERWEIN (siehe II, 5, Seite 24). Der zweite Ringschluss sollte also durch innermolekulare Alkylierung eines 4-Halogenäthyl-tetrahydropyrans zustandekommen.



Das hierfür benötigte 4-Halogenäthyl-tetrahydropyran ist noch nicht bekannt. Es sollte aus 4-Jodtetrahydropyran über eine Grignard-Synthese mit Äthylenoxyd das Tetrahydropyranyl-4-äthanol (III) und durch Einwirkung von Thionylchlorid daraus das Chlorid (IV) dargestellt werden:

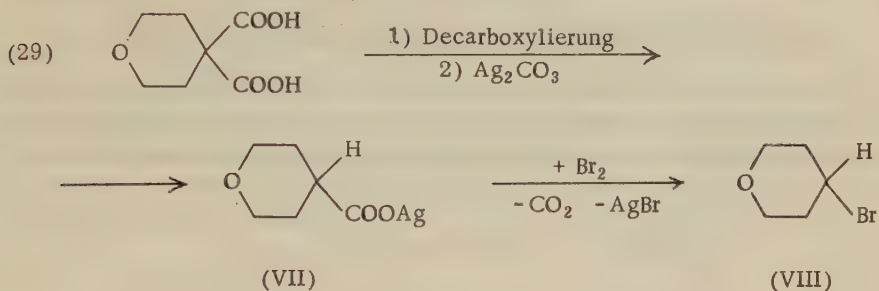


Das 4-Jodtetrahydropyran, welches nach O. HEUBERGER (Lit. 22) über das Pyron in geringer Ausbeute erhältlich ist, zeigte sich jedoch als äusserst reaktionsträge und reagierte weder mit Magnesium noch mit Lithium. Deshalb musste ein neuer Weg zur Anknüpfung der Chloräthyl-Seitenkette gefunden werden. Über eine mit 43proz. Ausbeute verlaufende Malonestersynthese war es möglich, die Tetrahydropyran-4-essigsäure (V) und deren Säurechlorid (VI) darzustellen.

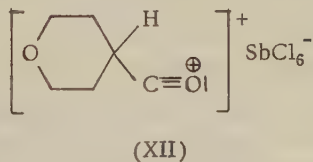
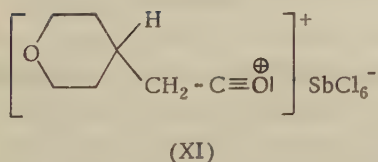
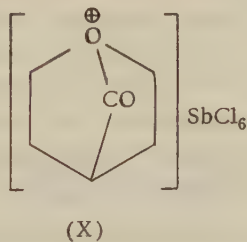
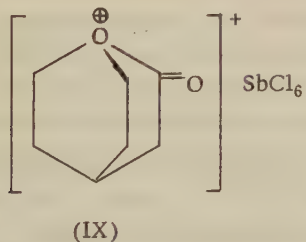


Ein Versuch die Carbonsäure mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid nach einer allgemein für Carbonsäuren ausgearbeiteten Vorschrift von R. NYSTROM (Lit. 23) zu reduzieren, war vergeblich. Die eingesetzte Säure wurde zum grössten Teil zurückerhalten. Ebenso unbefriedigend war die Reduktion des Säurechlorids. Nach erfolgter Hydrolyse konnte zwar keine Tetrahydropyran-4-essigsäure mehr festgestellt werden, der zu erwartende Alkohol liess sich aber in dem nur in geringer Ausbeute anfallenden flüssigen Reaktionsprodukt ebenfalls nicht nachweisen. Die Reduktionsversuche wurden vorerst zurückgestellt, bis eine ergiebiger Darstellungsmethode für das Tetrahydropyran-4-halogenid das Arbeiten mit etwas grösseren Ansätzen gestattet.

Dagegen gelang es nach einigen Versuchen, eine Synthese für das Tetrahydropyranyl-4-bromid (VIII) auszuarbeiten, die von der leichter und in kürzerer Zeit zugänglichen Tetrahydropyranyl-4,4-dicarbonsäure (VII) (Lit. 24) ausgeht, und einen Hunsdiecker-Abbau darstellt.



Im Zusammenhang mit den Acylierungsversuchen der Äther (siehe III, Seite 26-32) wurden nebenbei Versuche unternommen aus dem erwähnten Tetrahydropyranyl-4-acetylchlorid und dem Tetrahydropyranyl-4-carbonsäurechlorid mit Hilfe von Antimonpentachlorid salzartige Verbindungen, mit der für die bicyclischen Acyl-oxoniumsalze IX und X erforderlichen Zusammensetzung, zu erhalten. Es konnte aber bis jetzt noch nicht entschieden werden, ob es sich wirklich um die erwarteten inneren Acyl-oxoniumsalze handelt, oder ob die mesomeren Carboxoniumsalze XI und XII vorliegen.

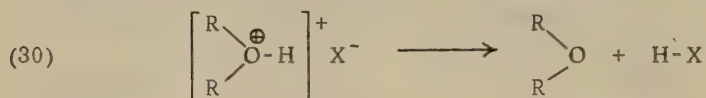


Eine entscheidende Aussage darüber lässt sich erst nach erfolgter Röntgenstrukturanalyse machen.

Grundsätzlich ist noch zu bemerken, dass die Alkylierung oder Acylierung der cyclischen Äther, unter Umgehung des zweiten Ringschlusses, zum Teil auch intermolekular erfolgen könnte.

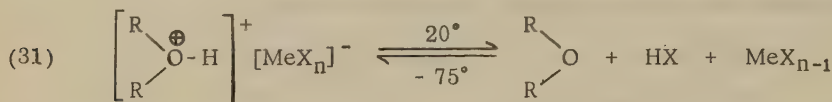
VII. Versuche zur Darstellung eines Oxonium-tetraphenylborates

Zur Darstellung von nicht-tertiären Oxoniumsalzen sind nur überstarke Säuren geeignet, die vollständig dissoziiert sind und keine Tendenz zur Anlagerung eines Protons an das Säure-Anion unter Bildung einer Säure H-X aufweisen.



Dieser Forderung werden vor allem die komplexen Halogenosäuren gerecht, und unter diesen bildet in dieser Hinsicht das Hexachloroantimonsäure die stabilsten Salze.

Die Oxoniumsalze der komplexen Halogenosäuren sind jedoch sehr temperatur-empfindlich. Schon bei Zimmertemperatur sind die meisten Salze in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion in Halogenwasserstoff und Metallhaloid zerfallen:



Bei den Oxoniumsalzen der Oxoreihe ist die Halogenwasserstofftension auch bei tiefen Temperaturen schon beträchtlich und stört die Alkylierung dieser Verbindungen mit Diazomethan (siehe II, 4, Seite 21).

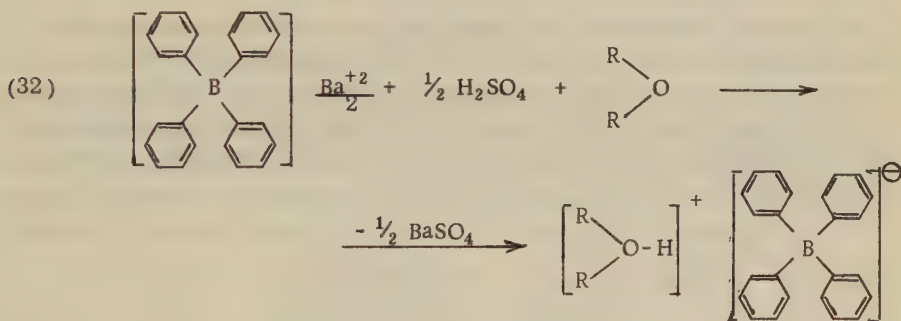
Wir suchten daher nach einem temperaturbeständigeren komplexen Anion und glaubten es in dem von G. WITTIG (Lit. 25) 1949 entdeckten Tetraphenylborat-Ion gefunden zu haben.

Die nicht-tertiären Oxoniumsalze des Tetraphenylborwasserstoffs würden vor allem den Vorteil bieten, dass bei einer unter Umständen eintretenden Zersetzung nach Gleichung (31) neben Bortriphenyl, statt einer Säure HX nur Benzol entstehen könnte, welches auf die Diazokörper ohne Einfluss wäre. Auch sollte die Spaltung dieser Tetraphenylborate wegen der verhältnismässig geringen Polarität der Bor Kohlenstoff-Bindung relativ langsam erfolgen und dadurch die Isolierung der Oxonium-tetraphenylborate auch bei ungünstiger Lage des Gleichgewichtes als metastabile Verbindungen ermöglichen.

Gewisse Aussichten, diese metastabilen Oxoniumsalze zu gewinnen, bestehen insofern, als nach einer Beobachtung von G. WITTIG (Lit. 25) der beim Ansäuern einer wässrigen Tetraphenylboratlösung sich bildende Tetraphenylborwasserstoff in der Kälte einige Zeit haltbar sein und dessen Zersetzung erst bei 80° nach halbstündigem Erwärmen eintreten soll.

Vermutlich liegt auch in wässriger Lösung der Tetraphenylborwasserstoff nicht frei, sondern gebunden an Wasser als Oxoniumsalz vor.

Versuche die Alkyl- bzw. Alkyliden-oxoniumsalze des Tetraphenylborwasserstoffs durch Ansäuern einer Suspension des Barium-tetraphenylborates in Äther bzw. Aceton mit der berechneten Menge wasserfreier Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung:

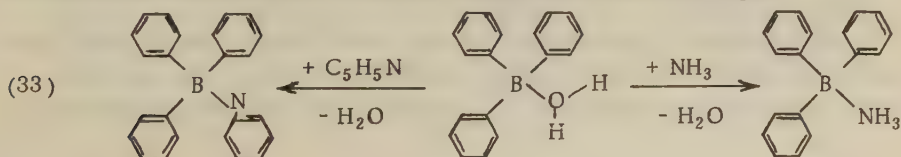


darzustellen, führten nicht zum Ziel; denn nach dem Abfiltrieren des entstandenen Bariumsulfates trat beim anschliessenden Abdampfen des Äthers oder Acetons schon bei tiefen Temperaturen Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung ein.

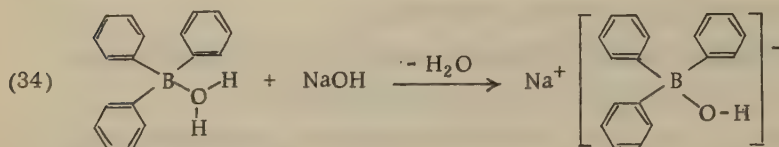
Versetzt man eine wässrige Barium-tetraphenylborat-Lösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, so kristallisiert, besonders bei geringem Zusatz von Dioxan, eine farblose verhältnismässig luftbeständige Substanz aus.

Bei dieser Verbindung scheint es sich um das noch nicht bekannte Bortriphenyl-Wasser-Addukt zu handeln. Hierfür sprechen ausser der Elementarzusammensetzung die folgenden Reaktionen:

1. Bei Einwirkung von Pyridin oder Ammoniak erhält man unter Basenaustausch die von E. KRAUSE (Lit. 26) beschriebenen Additionsverbindungen:

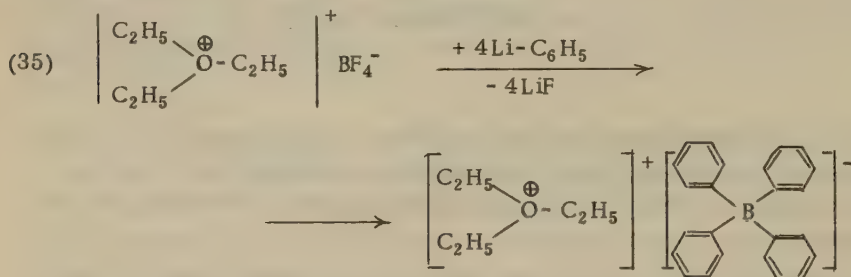


2. Die farblose kristalline Substanz zeigte ähnlich wie das Wasseraddukt des Bortrifluorids eine gewisse Acidität und löste sich infolgedessen (bei frisch gefälltem Präparat) in verdünnter Natronlauge.

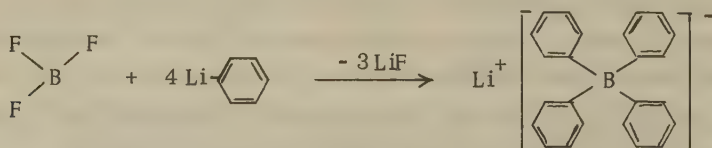


3. Der Verbrauch an Natronlauge bei dieser Neutralisationsreaktion kann titrimetrisch verfolgt werden und ergibt als Äquivalentgewicht (260 bzw. 272) fast genau den theoretischen Wert (260.1).

Ein weiterer Versuch hatte die Darstellung eines tertiären Oxonium-tetraphenylborates zum Ziele. Hier war die Einwirkung von mehr oder weniger freiem Tetraphenylborwasserstoff auf eine Sauerstoffverbindung nicht mehr möglich und es wurde daher geplant, von bekannten Oxonium-bortetrafluoriden ausgehend, eine Umwandlung des Borfluorid-Anions in das Tetraphenylbor-Anion mittels Lithiumphenyl zu erreichen:



Für das Gelingen dieser Synthese sprach die auf dem nahezu gleichen Prinzip beruhende Darstellungsweise des Lithium-tetraphenylborates nach G. WITTI G:



Nach Gleichung (35) wurde Triäthylloxonium-bortetrafluorid (Lit. 36) in ätherischer Suspension mit vier Äquivalenten Lithiumphenyl versetzt. Unter Aufsieden des Äthers trat in der Tat Reaktion unter Abscheidung eines schweren grauen Niederschlages (vermutlich LiF) ein. Beim Abkühlen der abdekantierten,

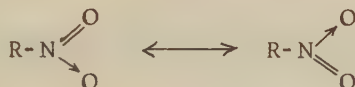
klaren gelben Lösung (-70°) kristallisierte über Nacht eine farblose, wasserlösliche Substanz aus, die selbst beim Erhitzen auf 320° noch keine Zersetzung zeigte. Sie enthält Lithium und gibt mit wässrigem Diäthyl- und Triäthylamin die farblosen wasserunlöslichen Diäthyl- und Triäthylammonium-tetraphenylborate. Bei der über Nacht auskristallisierten Substanz handelt es sich also mit grosser Wahrscheinlichkeit um das Lithium-tetraphenylborat.

Über die Herkunft des für diese Reaktion erforderlichen Lithium-Ions kann noch keine Aussage gemacht werden.

VIII. Addukte von Nitroverbindungen und Nitroniumsalze

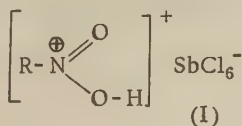
1. Allgemeines

Die organischen Nitrokörper zeigen ähnliche Bindungszustände wie einerseits die Carbonylverbindungen und andererseits die Aminoxyde. Sie besitzen wie die ersteren eine, wenn auch weniger aktive Sauerstoff-Doppelbindung, während sie mit den Aminoxyden einen am Stickstoff semipolar gebundenen Sauerstoff gemeinsam haben. Infolge Stabilisierung durch Mesomerie



ist jedoch die Basizität der Aminoxydgruppe sehr geschwächt. Die Nitroverbindungen bilden deshalb in wässriger Lösung keine Salze mehr. In konzentrierter Schwefelsäure ist aber, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, eine geringe Tendenz zur Salzbildung vorhanden. Ferner kann eine schwache Basizität insofern festgestellt werden, als sich aromatische Nitroverbindungen mit Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid und Galliumchlorid (Lit. 6, 27) zu Komplexen vereinigen.

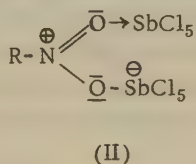
Es bestand daher die Aussicht, dass es gelingen würde aus organischen Nitroverbindungen mit starken komplexen Säuren, wie sie uns in den Halogenosäuren zur Verfügung stehen, stabile Oniumsalze mit der in nachstehender Formel (I) bezeichneten Struktur darzustellen.



2. Antimonpentachlorid-Addukte von Nitroverbindungen

Für die Darstellung der Nitroniumsalze (Seite 49) waren in Analogie zu den Bildungsweisen der Oxoniumsalze als Ausgangsstoffe zunächst die noch nicht bekannten Antimonpentachlorid-Addukte der entsprechenden Nitroverbindungen vorgesehen. Diese Addukte bilden sich leicht durch Vereinigung gleichmolarer Mengen beider Komponenten in Methylenchlorid oder Äthylchlorid bei tiefen Temperaturen. Die sehr hygroskopischen kristallinen Additionsverbindungen lassen sich bei Temperaturen unter -40° ohne weiteres längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Sie sind in Methylenchlorid und Äthylchlorid bei -75° schwerlöslich. Bei höheren Temperaturen gehen sie teilweise recht gut in Lösung und können daher aus diesen Lösungsmitteln in guter Ausbeute umkristallisiert werden.

Theoretisch wäre bei Nitroverbindungen noch ein Di-antimonpentachlorid-Addukt denkbar, dessen Struktur durch Formel (II) beschrieben wird.



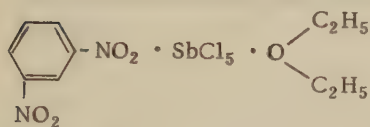
Ein Versuch zur Darstellung einer Verbindung dieses Typs verlief jedoch beim Nitrocyclohexan negativ.

Neben aliphatischen Nitroverbindungen wurden auch mehrere Nitrobenzole auf ihre Neigung zur Addition von Antimonpentachlorid näher untersucht.

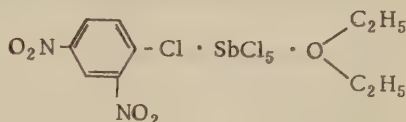
Während m-Dinitrobenzol sowohl ein als auch zwei Mole des Metallhaloids zu binden vermag, ist es beim 1,3,5-Trinitrobenzol bisher nur gelungen, ein Mono-antimonpentachlorid-Addukt darzustellen. Vermutlich ist das dadurch bedingt, dass die Basizität der Nitrogruppen im sym. Trinitrobenzol durch den gegenseitig positivierenden Einfluss der drei Substituenten nur sehr gering ist. Bei Addition eines Mols Antimonpentachlorid an eine der Nitrogruppen wird die Basizität der übrigen derart geschwächt, dass die Bindung eines weiteren Mols des Komplexbildners nicht mehr möglich ist.

Einige Versuche, von o-Dinitrobenzol oder Pikrylchlorid die entsprechenden Antimonpentachlorid-Addukte zu bilden, führten zu keinen exakt definierten Verbindungen.

Eine interessante Feststellung wurde beim m-Dinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt gemacht. Behandelt man die Suspension dieser Verbindung in Äthylchlorid mit einer äquivalenten Menge Diäthyläther bei -70° , so wird dieser in bisher noch ungeklärter Weise gebunden (III).



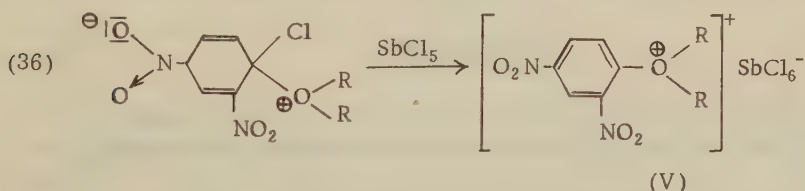
(III)



(IV)

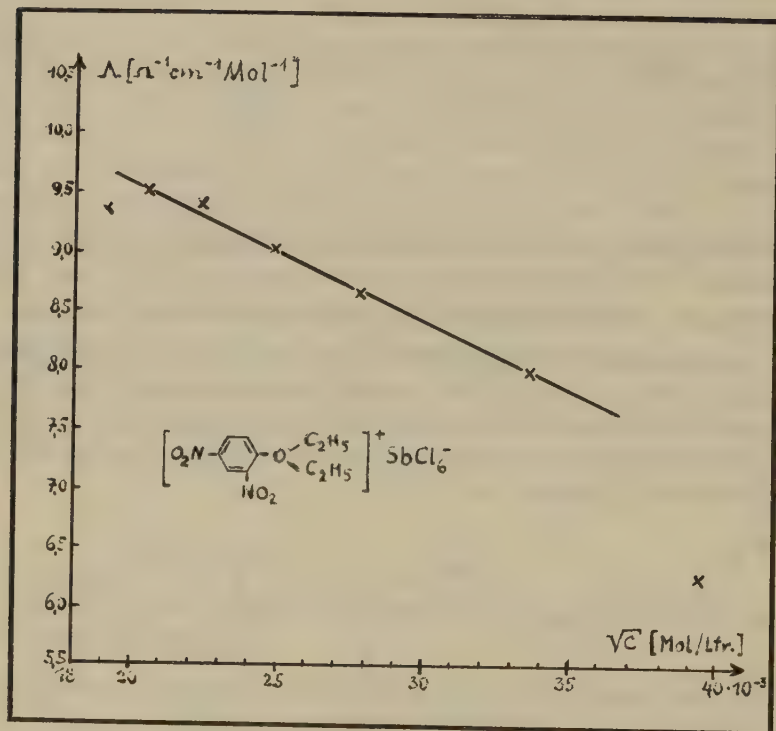
Ähnliche Beobachtungen liessen sich bei der Umsetzung von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Antimonpentachlorid und Äthern machen. Auch in diesen Fällen trat Bindung von je einem Mol Diäthyläther oder Tetrahydrofuran ein.

Bei den erhaltenen Verbindungen war nun zu klären, ob es sich lediglich um Additionsverbindungen des Typus (IV) handelt, oder ob sich durch evtl. Übergang eines Chlor-Anions vom Benzolkern zum Antimonpentachlorid im Verlaufe einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ein Hexachloroantimonat mit einem Dinitrophenyl-dialkyl-oxonium-Kation (V) gebildet hat.



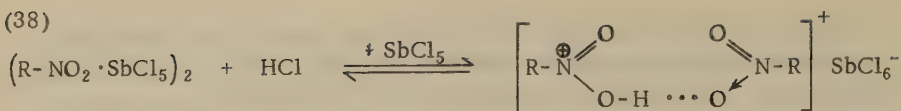
Die in sehr verdünnten SO_2 -Lösungen bei -30° ermittelten Leitfähigkeitswerte der Diäthylätherverbindung liegen, wie aus Abb. 5 Seite 48 zu erkennen ist, hinsichtlich ihrer Höhe eindeutig im Bereich der Oxoniumsalze und gehören bei Konzentrationen, die zwischen $1.2 \cdot 10^{-3}$ und $0.4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Ltr. liegen, dem Debye-Hückel schen Gesetz für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte. Die Verbindung besitzt also unter diesen Bedingungen zweifellos Salzcharakter, so dass für sie die Struktur (V) in Betracht kommt. Gegen die angenommene Konstitution eines Dinitrophenyl-oxoniumsalzes und gegen eine Ablösung des Chlors vom Benzolkern scheint jedoch die Tatsache zu sprechen, dass nach Hydrolyse aus der wässrigen Suspension durch Ausäthern fast quantitativ das Dinitrochlorbenzol zurückerhalten wurde.

Abb. 5 Leitfähigkeit in SO_2 bei -30°



$\sqrt{C}$	Λ
$39.52 \cdot 10^{-3}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$
33.59	7.99
27.77	8.66
24.86	9.04
22.34	9.38
20.52	9.48
19.14	9.33

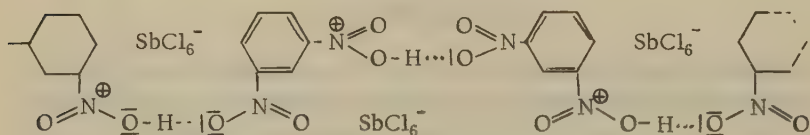
(38)



Die Nitroniumsalze besitzen im Kation je zwei Moleküle der Nitroverbindung, die vermutlich durch eine Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind. Nachdem es bisher noch nicht möglich war, Salze herzustellen, die je Hexachloroantimonat-Anion nur eine Nitrogruppe enthalten, ist anzunehmen, dass mit der Ausbildung dieser H-Brücke eine Stabilisierung erfolgt, welche die Existenz dieser Verbindungsklasse erst ermöglicht.

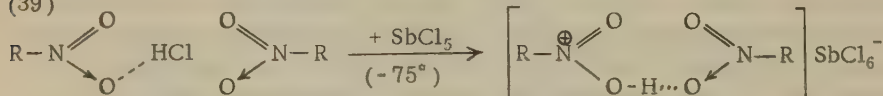
Eine Analogie zu dieser Stabilisierung der Nitroniumsalze durch Wasserstoffbrücken haben wir in den von F. KLAGES u. W. STEPPICH (Lit. 3) beschriebenen Bis-dialkyloxonium-hexachlorostannaten sowie den Dialkyl-oxonium-trichlorozinkaten. Auch hier gelang es lediglich, die Salze in Form ihrer Ätherate darzustellen.

Erst wenn im Molekül bereits zwei Nitrogruppen vorhanden sind, wie beim m-Dinitrobenzol, so gelingt die Darstellung eines Nitroniumsalzes mit nur einem Molekül der Nitroverbindung. Es ist anzunehmen, dass die Stabilisierung durch H-Brücken in diesem Falle intermolekular erfolgt:



Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung der Nitroniumsalze besteht in der Zugabe von Antimonpentachlorid zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der Nitroverbindung in Äthylchlorid bei -75° .

(39)



Dieses Verfahren liefert manchmal etwas reinere Substanzen. Die bis jetzt dargestellten Nitroniumsalze des Nitromethans, Nitrobenzols, m-Dinitrobenzols, Nitrocyclohexans und Phenylnitromethans stellen kristalline, sehr hygroskopische Körper dar, die bei Zimmertemperatur beachtliche Zersetzungsdrucke (320 bis 800 Torr) aufweisen. Das Salz des Phenylnitromethans, eine braunrote Substanz, zersetzt sich schon bei Temperaturen über -30° .

Abb. 6 Zersetzungsdruckkurven der Nitroniumsalze

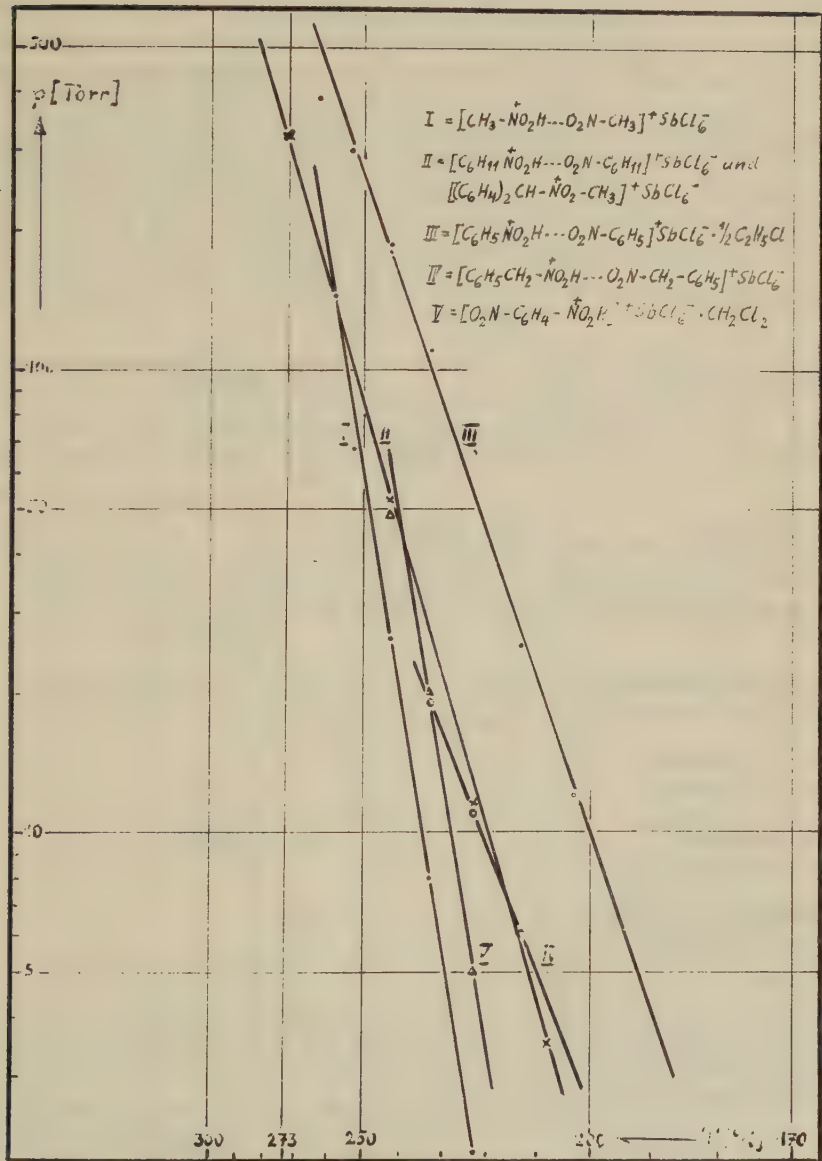


Tabelle 3

Eigenschaften einiger Antimonpentachlorid-Addukte von Nitroverbindungen
und Nitronium-hexachloroantimonate

Nitroverbindung	SbCl ₅ -Addukt		Nitroniumsalz			
	Zp./Fp.	Farbe	Zp./Fp.	Farbe	Zers. - Druck bei 0°	Q Kcal Mol
Nitromethan	96	-	43 - 45	-	320	7.8
Nitrocyclohexan	68 - 70	-	4	-	560	13.7
Phenylnitromethan			-30	braun- rot		5.7
Nitrobenzol	121	gelbl.	79 - 84	gelb	800	6.6
m-Dinitrobenzol (Monoaddukt)	84 - 86	gelbl.	2-6	-		13.6
m-Dinitrobenzol (Diaddukt)	84 - 87	gelbl.				
m-Dinitrobenzol-SbCl ₅ - Diäthyläther-Addukt	58 - 71	-				
1,3,5-Trinitrobenzol- Mono-SbCl ₅ -Addukt	90 - 94	-				
m-Dinitrophenyl- hexachloroantimonat			96	gelbl.		
m-Dinitrophenyl-diäthyl- oxonium-hexachloro- antimonat			58 - 72	-		
m-Dinitrophenyl-tetra- methylen-oxonium- hexachloroantimonat			59	-		
N-Fluorenyl-O-methyl- nitronium-hexachloro- antimonat			58	braun- oliv		13.7

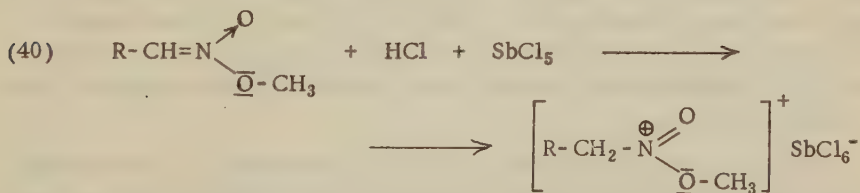
Die aus den Zersetzungsdruckkurven (siehe Abb. 6, Seite 51) errechneten Bildungswärmen, die in Tabelle 3, Seite 52 aufgeführt sind, liegen im Bereich von 5.7 bis 13.7 Kcal/Mol und lassen keinen Zusammenhang mit der Grösse oder Struktur des an der Nitrogruppe hängenden Alkyl- oder Arylrestes erkennen. Bemerkenswert sind die hohen Bildungswärmen des Cyclohexyl- sowie des m-Nitrophenyl-nitronium-hexachloroantimonates mit 13.6 bis 13.7 Kcal/Mol.

Der schon bei der Darstellung von Oxoniumsalzen der aromatischen Ketone festgestellte Effekt der Bildung eines Mischkristallisates mit dem Lösungsmittel (z.B. mit Methylenchlorid oder Äthylchlorid) konnte auch hier beobachtet werden. So war es beim Trocknen der Salze des Nitrobenzols sowie Nitrocyclohexans und m-Dinitrobenzols im Hochvakuum bei -60° bis -70° nur möglich, das Lösungsmittel bis auf 0.5-1 Mol Äthylchlorid bzw. Methylenchlorid ohne gleichzeitige Zersetzung der Verbindungen zu entfernen.

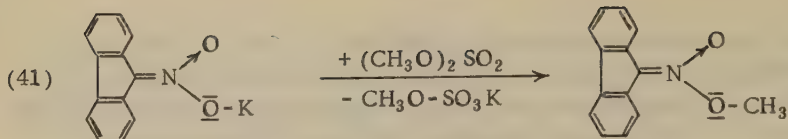
Die Nitroniumsalze haben mit den Mono- und Dialkyl-oxonium- sowie den Alkyliden-oxoniumsalzen den am Sauerstoff befindlichen, aciden Wasserstoff gemeinsam. Bei Substitution desselben durch einen Alkylrest (z.B. CH_3 -, C_2H_5 - usw.) müssten wir wie bei den Oxoniumsalzen zu wesentlich stabileren, wasserstoff-freien Salzen gelangen.

Wegen der auch bei tiefen Temperaturen noch verhältnismässig hohen Chlorwasserstofftensionen, die denen der Oxoniumsalze der Aldehyde und Ketone entsprechen, schien die Alkylierung mit Diazomethan wenig aussichtsreich und wurde vorerst zurückgestellt.

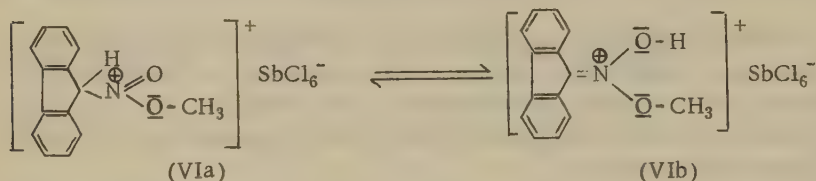
Erfolgversprechender hielten wir jedoch eine über die aci-Nitro-O-methyläther führende Synthese der alkylierten Nitroniumsalze:



Als erstes Methylnitroniumsalz wurde das N-Fluorenyl-O-methylnitronium-hexachloroantimonat in Angriff genommen. Der als Ausgangsprodukt verwendete aci-Nitrofluorenyl-O-methyläther liess sich in Anlehnung an eine Vorschrift für den aci-Phenylnitromethyl-O-methyläther von K. v. AUWERS (Lit. 29) in ähnlicher Weise darstellen.



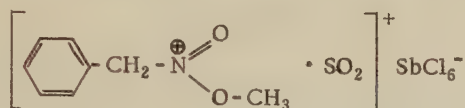
Bei der Reaktion des aci-Nitrofluorenyl-O-methyläthers mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid bei -75° entstand eine braunoliv-farbige Substanz, welche die gewünschte Zusammensetzung eines N-Fluorenyl-O-methylnitroniumsalzes zeigte. Die bei dieser Verbindung beobachtete starke Färbung lässt auf eine mögliche Tautomerie des Anions zwischen den zwei Strukturen VIA und VIB schliessen, wobei in der Hauptsache die Enolform VIB für die Farbe des Salzes verantwortlich sein dürfte, da sie das stark farbringende verzweigt-konjugierte Doppelbindungssystem eines Fulvens besitzt.



Ferner weist das Salz schon bei tiefen Temperaturen relativ hohe Chlorwasserstoff-Zersetzungsdrucke auf, die etwa denen des Cyclohexyl-nitronium-hexachloroantimonats entsprechen. Daraus berechnet sich die bemerkenswert hohe Bildungswärme von 13.7 Kcal/Mol. Das Auftreten dieser Chlorwasserstofftension erlaubt jedoch keine entscheidende Aussage über das ausschliessliche Vorliegen einer der oben erwähnten tautomeren Formen zu machen. Die Ablösung des Protons erfolgt sowohl vom Enolsauerstoff, als auch von dem zur Nitroniumgruppe α -ständigen C-Atom leicht, da die C-H-Acidität an diesem Kohlenstoff, welche sich beim Nitromethan schon durch einen p_K -Wert von 11 zu erkennen gibt, infolge der benachbarten positiv geladenen Nitroniumgruppe, sicher noch höher anzunehmen ist.

In weiteren Versuchen wurde der nach einer Vorschrift von K. v. AUWERS dargestellte Methyläther des aci-Phenylnitromethans mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid umgesetzt. Wegen der grossen Zersetzlichkeit sowohl des Aciäthers als vor allem auch des daraus entstehenden Salzes traten erhebliche Schwierigkeiten auf. Es bildeten sich braune Substanzen, die Antimon und Chlor zwar meist im Verhältnis 1 : 6 enthielten, deren Werte jedoch wegen mangelnder Reinigungsmöglichkeit nicht mit den zu erwartenden übereinstimmten.

Nur in einem Versuch gelang es, wenige Gramm der Verbindung aus flüssigem Schwefeldioxyd umzukristallisieren. Hier wurden dann die der Formel (VII) entsprechenden Analysen erhalten.



(VII)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Allgemeines

Die von F. KLAGES u. H. MEURESCH (Lit. 2) erstmals für die Handhabung der Oxoniumsalze von Äthern und Alkoholen erprobten Methoden haben sich auch bei der Darstellung der Addukte und Oxoniumsalze von Aldehyden und Ketonen, sowie der Acyloxonium- und Nitroniumsalze bewährt.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen benutzten wir auch hier als Arbeitsgefässe Schliff-Fallen mit 2-300 ccm Inhalt, die nicht nur zum Trocknen der Substanzen und zur Messung der Zersetzungsdrucke an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden konnten, sondern auch nach Aufsetzen von Verschlusskappen zur Aufbewahrung der Salze dienten.

Bei allen Operationen, auch wenn in den einzelnen Vorschriften nicht ausdrücklich vermerkt, durften nur vorher getrocknete und besonders gereinigte Chemikalien und Gase verwendet werden. Die Luftfeuchtigkeit liess sich durch Ein- oder Überleiten von getrocknetem Stickstoff ausschliessen. Das Waschen und Trocknen der Verbindungen erfolgte meist bei den gleichen Temperaturen, bei denen sie dargestellt wurden. Zum Absaugen der Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten bewährte sich eine grobkörnige Tauchfritte (G 1).

Zur Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden je 100-150 mg Substanz in vorbereitete, gekühlte und trockene Präparatenröhrchen eingeschmolzen. Bei manchen Verbindungen empfiehlt es sich, ein Plexiglas-Schutzschild und als Heizflüssigkeit Paraffinöl statt Schwefelsäure zu verwenden.

Die Durchführung der Analyseneinwaagen von nur bei tiefen Temperaturen beständigen Salzen gestaltete sich oft schwierig. Es wurden reproduzierbare Werte erhalten, wenn man in ein mit starker Natronlauge bzw. konzentrierter Schwefelsäure beschicktes, vorher gewogenes Wägegläschen schnell eine kleine Menge (2-400 mg) Substanz einschliesst und wiegt. Eine weitere Möglichkeit bestand in der Zersetzung von 5-10 g Substanz in der Falle durch Zugabe einer gewogenen Menge Wasser oder Schwefelsäure und Ermittlung des Gesamtgewichtes nach dem Erwärmen.

In den meisten Fällen konnte die Chlorbestimmung, nach Verbrennen der organischen Substanz mit Hilfe der Bombe von B. WURTZSCHMITT (Lit. 30), durch anschliessende Titration mit Silbernitrat nach Volhard vorgenommen werden. Zur Ermittlung des Antimongehaltes bedienten wir uns des bewährten Verfahrens nach E. SCHULEK u. R. WOHLSTADT (Lit. 31).

Bei der C-H-Bestimmung von borhaltigen Substanzen findet man wegen Bildung von Borcarbid meist zu niedere C-Werte. Durch Übersichten der Einwaage mit trockenem V_2O_5 nach H. ROTH (Lit. 32) liess sich diese Schwierigkeit in einigen Fällen beheben.

II. Addukte und Oxoniumsalze von Aldehyden

1. Formaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt

3 g reinsten, feingepulverter Paraformaldehyd werden bei -50° in 30 ccm Methylenchlorid suspendiert und dazu langsam 13 ccm Antimonpentachlorid hinzugefügt. Erwärmt man nun unter Rühren allmählich auf Zimmertemperatur, so tritt vollständige Lösung ein. Beim langsamen Abkühlen der gelben Lösung auf -80° fällt das Addukt farblos und brobkristallin aus.

Nach dem Absaugen der überstehenden Mutterlauge wird die Substanz zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und bei -30° im Hochvakuum getrocknet.

Das Addukt kann leicht aus Methylenchlorid umkristallisiert werden und hält sich unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur längere Zeit.

Ausbeute: 30 g (= 91% d.Th.)

Fp.: 99°

CH_2OCl_5Sb	Ber.:	Cl	53.87	Sb	37.00
(M = 329.12)	Gef.:	Cl	53.68, 53.85	Sb	37.10, 36.96

2. Methylenoxonium-hexachloroantimonat

Das aus 4.5 g Paraformaldehyd nach Vorschrift 1 gewonnene Addukt wird in 25 ccm verflüssigtem Methylchlorid suspendiert, und in diese Suspension bei -70° ca 30 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Sodann wird auf -20° erwärmt, wobei vollständige Lösung eintritt. Während langsam bis auf -80° gekühlt wird, leitet man eine weitere Stunde Chlorwasserstoff ein. Nach zweistündigem Stehenlassen scheidet sich das Oxoniumsalz in farblosen Kristallen ab.

Mit einer groben Tauchnutsche saugt man die überstehende, leicht braunrote Lösung ab und wäscht einmal mit wenig Methylchlorid nach. Das Salz wird im Hochvakuum zuerst 30 Minuten bei -70° , dann weitere 30 Minuten bei -55° getrocknet, bis es staubtrocken ist.

Ausbeute: 17 g (= 31% d.Th. bezogen auf Formaldehyd)

$\text{CH}_3\text{OCl}_6\text{Sb}$	Ber.:	Cl	58.19	Sb	33.31
(M = 365.59)	Gef.:	Cl	58.41, 58.42	Sb	32.87, 33.08

Das Oxoniumsalz besitzt keinen Schmelzpunkt. Es geht in einem Intervall von -20° bis 98° langsam vom festen in den flüssigen Zustand über.

Die Bestimmung der Zersetzungsdrucke bereitete wegen Verkleben der Substanz einige Schwierigkeiten. Es wurden folgende Werte erhalten:

t ($^\circ\text{C}$)	-65	-50	-35	-20
p (Torr)	5	17	45	94

Daraus errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 7.2 \text{ kcal/Mol}$.

3. Methylen-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

Eine Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 25 ccm Äthylchlorid wird auf -75° gekühlt. Unter gleichzeitigem Rühren durch Einleiten eines trockenen Stickstoffstromes tropft man langsam die Lösung von 8 g Monochlor-dimethyl-äther (Lit. 10) in 10 ccm Äthylchlorid hinzu. Es entsteht sofort ein farbloses kristallines Salz, welches nach sorgfältigem Abnutschen zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen wird. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen bei -45° im Hochvakuum ergab sich eine Ausbeute von 31-33 g (= 84% d.Th.).

Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei 90° .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_6\text{Sb}$	Ber.:	Cl	56.04	Sb	32.08
(M = 379.60)	Gef.:	Cl	55.75	Sb	32.04, 31.89

4. Acetaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt

In Verbesserung der Vorschrift von A. ROSENHEIM u. W. STELLMANN (Lit. 33) wurde dieses Addukt wie folgt dargestellt:

Zu einem Gemisch von 29.9 g (12.8 ccm) Antimonpentachlorid und 50 ccm Methylenchlorid, welches auf -50° vorgekühlt ist, werden 5.6 ccm Acetaldehyd, gelöst in 15 ccm Methylenchlorid, unter kräftigem Rühren mit trockenem Stickstoff, langsam zugetropft.

Die sich ausscheidenden farblosen Kristalle werden von der überstehenden Flüssigkeit mittels einer Tauchnutsche abgetrennt, mehrmals mit wenig Äthylchlorid gewaschen und anschliessend bei -75° im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 33 g (= 96% d.Th.)

Zersetzungspunkt: 103°

$C_2H_4OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	51.82	Sb	35.47
(M = 343.13)	Gef.:	Cl	52.12	Sb	35.49

5. Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat

Das nach Verfahren 4 dargestellte Addukt wird bei -70° in 30 ccm Methylchlorid suspendiert. In die Suspension leitet man 90 Minuten trockenen Chlorwasserstoff ein, während man gleichzeitig mit dem Einleitrohr das Reaktionsgemisch öfters kräftig durchrührt. Nach zwei Stunden wird die überstehende Flüssigkeit scharf abgesaugt, das Oxoniumsalz mehrmals mit wenig vorgekühltem Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -75° getrocknet.

Die Verbindung ist schwerlöslich in Methylchlorid, Äthylchlorid und flüsigem Schwefeldioxyd.

Die Ausbeute betrug 31 g (= 81% d.Th.). Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 98° und 100° .

Die gleiche Verbindung kann auch auf folgende Weise dargestellt werden:

In eine Lösung von 5.6 g ccm Acetaldehyd in 35 ccm Äthylchlorid wird bei -75° ca 80 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann gibt man unter ständigem Rühren mit dem Einleitrohr tropfenweise die Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 10 ccm Äthylchlorid hinzu.

Nachdem weitere 15 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, arbeitet man wie oben auf.

Ausbeute: 33 g (= 87% d.Th.)

$C_2H_5OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	56.03	Sb	32.08
(M = 379.60)	Gef.:	Cl	55.97, 55.86	Sb	31.62, 31.50

Bei der Bestimmung des Zersetzungsdruckes wurden folgende Werte erhalten:

t ($^\circ C$)	-83	-70	-60	-50	-40	-35	-30
p (Torr)	6	23	70	135	227	355	502

Daraus errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 7.6 \text{ Kcal/Mol.}$

6. Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat-äthanalat

Zu einer auf -75° gekühlten Suspension von 30 g Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat (Versuch 5) in 20 ccm Äthylchlorid werden langsam 6 ccm

Acetaldehyd hinzugetropft, während man gleichzeitig mit einem Glasstab kräftig rührt. Es entsteht ein leicht gelb gefärbter Kristallbrei, der nach zweimaligem Waschen mit wenig Äthylchlorid fast farblos wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -70° ergibt sich eine Ausbeute von 34-35 g. Die Verbindung zeigt ein Zersetzungsintervall von 0° bis 10° .

Bei der Hydrolyse des Salzes in Natriumacetat-Lösung (136 g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 350 ccm Wasser) liessen sich beim sofortigen Abdestillieren 4.2 ccm Acetaldehyd (= 50% d.Th.) gewinnen, dessen Siedepunkt zwischen 20 und 30° lag. Der Aldehyd konnte als Semicarbazon (Fp. 161°) identifiziert werden.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Sb}$	Ber.:	Cl	50.22	Sb	28.74	
(M = 423.62)	Gef.:	Cl	50.22, 50.09	Sb	28.71, 28.59	

Es wurden folgende Zersetzungsdrucke gemessen:

t ($^{\circ}\text{C}$)	-60	-45	-30	-20	-10	0
p (Torr)	12	25	46	61	83	125

Pro Mol Gas errechnet sich daraus ein Q-Wert von 4.5 Kcal.

7. Propionaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt

13 ccm Antimonpentachlorid werden in 35 ccm Äthylchlorid bei -75° gelöst und mit einem Gemisch von 7.25 ccm Propionaldehyd und 15 ccm Äthylchlorid langsam umgesetzt. Das entstehende blättrig-kristalline Addukt wird von der überstehenden, leicht gelbbraunen Flüssigkeit durch Absaugen mittels einer weitporigen Tauchnutsche abgetrennt, zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -65° getrocknet.

Ausbeute: 29 g

Zersetzungspunkt: 74°

$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_5\text{Sb}$	Ber.:	Cl	49.64	Sb	34.09
(M = 357.15)	Gef.:	Cl	49.82	Sb	34.20

8. Propyliden-oxonium-hexachloroantimonat

29 g Propionaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt (Versuch 7) werden bei -75° in 25-30 ccm Äthylchlorid suspendiert. Dann leitet man 45 Minuten einen trockenen Strom von Chlorwasserstoff ein und lässt eine Stunde absitzen. Nach dem Absaugen der überstehenden Lösung werden die farblosen Kristalle des Oxoniumsalzes mehrmals mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -75° getrocknet.

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 68-70° unter Zersetzung.

Ausbeute: 30 g (= 77% d.Th.)

$C_3H_7OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	54.05	Sb	30.93
(M = 393.62)	Gef.:	Cl	53.74	Sb	30.90

Bei der Bestimmung des Zersetzungsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur wurden folgende Werte erhalten:

t (°C)	-80	-60	-50	-40	-32
p (Torr)	1	5	37	190	721

Daraus errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von 17.7 Kcal/Mol.

9. Propylen-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

13 ccm Antimonpentachlorid werden in 25 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -70° gekühlt. Nun wird ein Gemisch von 15 ccm Methylenchlorid und 11 g α -Chlorpropyl-methyläther, der nach Vorschrift 38 erhältlich ist, langsam hinzugetropfelt, während durch Einleiten eines trockenen Stickstoffstromes für kräftige Rührung gesorgt ist. Nach Abnutschen des Lösungsmittels und wiederholtem Waschen mit Äthylchlorid erhält man das farblose kristalline Salz, welches im Hochvakuum bei -45° getrocknet wird, in einer Ausbeute von 35 g (= 85% d.Th.). Das Salz schmilzt bei 61° unter Zersetzung.

$C_4H_9OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	52.19	Sb	29.87
(M = 407.63)	Gef.:	Cl	51.89, 51.85	Sb	29.74, 30.03

10. Isobutyraldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt

In ein Gemisch von 13 ccm Antimonpentachlorid und 35 ccm Methylenchlorid wird bei -70° unter ständigem Rühren mit trockenem Stickstoff die Lösung von 7.2 g (9.1 ccm) Isobutyraldehyd in 15 ccm Methylenchlorid langsam hinzugegeben. Es bilden sich blättrige, farblose Kristalle, die vom Lösungsmittel abgesaugt und zweimal mit je 15 ccm Äthylchlorid gewaschen werden.

Das Addukt trocknet im Hochvakuum bei -50° in ungefähr 80 Minuten.

Ausbeute: 31 g (= 84% d.Th.)

Fp.: 62°

$C_4H_8OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	47.77	Sb	32.80
(M = 371.16)	Gef.:	Cl	47.87, 48.12	Sb	32.83, 32.67

11. Isobutyliden-oxonium-hexachloroantimonat

30 g des Isobutyraldehyd-Antimonpentachlorid-Addukts (Versuch 10) werden in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert. Während man bei -70° in den Kristallbrei bis zur Sättigung Chlorwasserstoff einleitet, verwandeln sich die blättrigen Kristalle des Addukts in das feinkristalline, farblose Oxoniumsalz, welches von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt und zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen wird. Das Trocknen geschieht im Hochvakuum bei -75° .

Ausbeute: 29-31 g (= 73% d.Th.) Fp.: 71° (u.Zers.)

$C_4H_9OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	52.19	Sb	29.87
(M = 407.63)	Gef.:	Cl	52.01, 52.03	Sb	29.74, 29.41

Es wurden folgende Zersetzungsdrucke gemessen:

t ($^\circ C$)	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	-5
p (Torr)	1	3.5	9.5	23	56	200	320	598

Aus ihnen errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 10.6$ Kcal/Mol.

12. Isobutyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

In eine Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 35 ccm Methylenchlorid werden bei -70° unter Rühren mit einem trockenen Stickstoffstrom 12.3 g α -Chlorisobutyl-methyl-äther, die in 15 ccm Methylenchlorid gelöst sind, langsam hinzutropft. Den verwendeten α -Chloräther erhält man nach Vorschrift 39. Der farblos ausfallende Kristallbrei wird mit einer Tauchnutsche vom Lösungsmittel scharf abgenutscht und zweimal mit je 20 ccm Äthylchlorid gewaschen.

Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -65° zeigte das Oxoniumsalz, welches mit einer Ausbeute von 39 g (= 93% d. Th.) gewonnen wurde, einen Zersetzungspunkt zwischen 63° und 64° .

$C_5H_{11}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	50.45	Sb	28.88
(M = 421.65)	Gef.:	Cl	50.28, 50.27	Sb	28.85, 28.56

13. Trimethylacetaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt

Zu einem auf -50° gekühlten Gemisch von 30 g Antimonpentachlorid (12,8 ccm) und 30 ccm Methylenchlorid werden unter gleichzeitigem Rühren mit trockenem Stickstoff 8,6 g Trimethylacetaldehyd, welcher nach der Vorschrift von K. N. CAMPBELL (Lit. 35) dargestellt wurde, und den man mit 10 ccm Methylenchlorid verdünnt, langsam hinzugegeben. Nach Abkühlen auf -80° wird der entstandene farblose Kristallbrei mit einer Tauchnutsche abgesaugt und wiederholt mit wenig Äthylchlorid gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -50° wird das blättrig-kristalline Addukt mit einer Ausbeute von 32 g (= 84% d.Th.) gewonnen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen 72° und 75° und ist mit einer Zersetzung verbunden.

$C_5H_{10}OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	46.09	Sb	31.62	
(M = 385.18)	Gef.:	Cl	45.77	Sb	31.91,	31.93

14. Trimethyläthyliden-oxonium-hexachloroantimonat

Zu 8.6 g Trimethylacetaldehyd und 20 ccm Äthylchlorid werden durch Kühlung mit flüssiger Luft 10 ccm Chlorwasserstoff kondensiert. Nach dem Erwärmen auf -120° tropft man unter ständigem Rühren langsam 30 g Antimonpentachlorid hinzu, das mit 10 ccm Äthylchlorid verdünnt wurde. Die entstehende farblose kristalline Substanz wird mit einer Tauchnutsche von der überstehenden Lösung befreit und mit einem Petroläther/Äthylchlorid-Gemisch (1:3) zweimal gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -70° ergab sich eine Ausbeute von 15 g (= 36% d.Th.).

Das Salz kann im verschlossenen Gefäß nur unterhalb -50° einige Tage aufbewahrt werden, da es sich bei Temperaturen über -40° schnell unter Braunfärbung zersetzt.

Im eingeschmolzenen Röhrchen wurde der Zersetzungspunkt bei 21° ermittelt.

$C_5H_{11}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	50.45	Sb	28.88
(M = 421.58)	Gef.:	Cl	50.41,	50.51	Sb 28.64

Bei der Messung des Zersetzungsdruckes ergaben sich die folgenden Werte:

t ($^{\circ}C$)	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10
p (Torr)	2	4	9	20	39	69	114	180

Bei Temperaturen über -30° verbackte die Substanz bei gleichzeitiger allmählicher Verfärbung. Die Gleichgewichtsdrucke stellten sich nur schlecht ein.

Aus den erhaltenen Messungsergebnissen errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 6.5 \text{ Kcal/Mol}$.

15. Chloral-Antimonpentachlorid-Addukt

13 ccm Antimonpentachlorid werden in 35 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -50° gekühlt. Unter kräftigem Rühren mit einem trockenen Stickstoffstrom lässt man langsam das Gemisch von 15 ccm Methylenchlorid und 14.7 g (= 10 ccm) Chloral hinzutropfen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden scharf abgenutscht, dreimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet.

Ausbeute: 36 g (= 80% d.Th.)

Schmelzpunkt: 65°

C_2HOCl_4Sb	Ber.:	Cl	63.54	Sb	27.27
(M = 446.49)	Gef.:	Cl	63.19	Sb	27.17, 27.12

16. Trichloräthyliden-oxonium-hexachloroantimonat

35 g Chloral-Antimonpentachlorid-Addukt (Versuch 15) werden in 25 ccm Äthylchlorid suspendiert und auf -70° gekühlt. Während bis zur Sättigung ein mässiger Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet wird, löst sich das Addukt vollständig auf, und nach einiger Zeit scheiden sich die farblosen Kristalle des Oxoniumsalzes langsam ab. Nach längerem Stehen bei -80° wird abgenutscht und einmal mit wenig Äthylchlorid gewaschen. Das Salz wird im Hochvakuum bei -75° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 21 g, d.s. 56% d.Th., bezogen auf das Addukt. Wäscht man das Salz mit grösseren Mengen Äthylchlorid, so wird eine wesentlich geringere Ausbeute erzielt, da sich die Verbindung sowohl in Äthylchlorid als auch in Methylenchlorid leicht löst.

Fp.: $58-60^{\circ}$ u. Zers.

$C_2H_2OCl_9Sb$	Ber.:	Sb	25.21
(M = 482.96)	Gef.:	Sb	25.56, 25.62

Es wurden folgende Zersetzungsdrucke gemessen:

t ($^{\circ}C$)	-80	-75	-60	-50	-40	-30
p (Torr)	5	10	42	108	225	503

Aus ihnen errechnet sich eine Bildungsenergie von $Q = 8.5 \text{ Kcal/Mol}$.

17. Verbesserung der Darstellung des Benzal-oxoniumhexachloroantimonat

Die von F. KLAGES u. H. TRÄGER (Lit. 4) angegebene Vorschrift konnte durch nachfolgende, vereinfachte Darstellungsweise ersetzt werden:

20 g Benzaldehyd-Antimonpentachlorid-Addukt, welches nach der Vorschrift von F. KLAGES u. H. TRÄGER erhalten wird, suspendiert man bei -75° in 60 ccm Äthylchlorid und leitet bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein, was eine erhebliche Zunahme des Substanzvolumens zur Folge hat. Nach mehrstündigem Stehen saugt man das Lösungsmittel mit einer Tauchnutsche möglichst vollständig ab, wäscht einmal mit wenig Äthylchlorid und trocknet das farblose kristalline Salz im Hochvakuum bei -75° .

Ausbeute: 19 g (= 86% d.Th.)

Fp.: 181° u. Zers.

$C_7H_7OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	48.17	Sb	27.57
(M = 441.62)	Gef.:	Cl	48.03, 48.33	Sb	27.32

Die Bestimmung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t ($^{\circ}C$)	-79	-65	-50	-40	-30	-20
p (Torr)	3	13	63	138	268	547

Daraus errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von $Q = 8.5$ Kcal/Mol.

18. Benzyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

15 g α -Chlorbenzyl-methyl-äther (Darstellung siehe Versuch 40) werden in 40 ccm Äthylchlorid gelöst und auf -70° gekühlt. Unter kräftigem Rühren mittels trockenem Stickstoff werden langsam 13 ccm Antimonpentachlorid, die man mit 10 ccm Äthylchlorid verdünnt, hinzugegeben und der entstandene hellgelbe Kristallbrei sorgfältig abgenutscht.

Die Verbindung wird dreimal mit je 25 ccm Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet.

Ausbeute: 27 g (= 59% d.Th.)

Fp.: 166° u. Zers.

$C_8H_9OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	46.69	Sb	26.72
(M = 455.63)	Gef.:	Cl	46.53, 46.35	Sb	26.80

19. Cinnamyliden-oxonium-hexachloroantimonat

In eine Lösung von 6.6 ccm Zimtaldehyd in 35 ccm Äthylchlorid leitet man bei -70° eine Stunde trockenen Chlorwasserstoff ein. Es fällt eine schwach gelbe Verbindung aus, in deren Suspension unter Rühren mit dem Einleitrohr 6.5 ccm Antimonpentachlorid zugetropft werden. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wird noch weitere 15 Minuten fortgesetzt, dann lässt man bei -75° am besten über Nacht absitzen. Das Absaugen des Lösungsmittels gestaltet sich etwas schwierig, weil die feinpulvrige Beschaffenheit der Substanz sehr schnell zur Verstopfung der Glasfilternutsche führt.

Nach zweimaligem Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen im Hochvakuum bei -45° , erhält man das gelbe feinpulvrige Salz mit einer Ausbeute von 16 g (= 69 % d.Th.).

Die Verbindung ist schwerlöslich in Äthylchlorid, Methylenchlorid und flüsigem Schwefeldioxyd. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen verfärbt sie sich bei Temperaturen über 100° grünblau, bei 117° tritt rasche Zersetzung ein.

$C_9H_7OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	45.49	Sb	26.04
(M = 467.63)	Gef.:	Cl	44.86	Sb	25.71

Die Bestimmung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t ($^{\circ}C$)	-45	-30	-20	-5
p (Torr)	2	10	29	113

Aus ihnen errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 12.2 \text{ Kcal/Mol.}$

III. Addukte und Oxoniumsalze von Ketonen

20. Aceton-Antimonpentachlorid-Addukt

In Abänderung der Vorschrift von A. ROSENHEIM u. W. STELMANN (Lit. 33) werden 30 g Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylenchlorid gelöst, auf -60° gekühlt, und unter gleichzeitigem Rühren mit trockenem Stickstoff langsam ein Gemisch von 7.5 ccm Aceton und 10 ccm Methylenchlorid hinzugetropft. Das Addukt fällt in Form farbloser Kristalle aus und wird nach Absaugen des Lösungsmittels mit Hilfe einer Tauchfritte und öfterem Waschen mit wenig Äthylchlorid im Hochvakuum bei -50° getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 28 g (= 78% d.Th.). Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

$C_3H_6OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	49.64	Sb	34.05
(M = 357.15)	Gef.:	Cl	49.72, 49.45	Sb	33.95

21. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat

25 g Aceton-Antimonpentachlorid-Addukt (Versuch 20) werden in 35 ccm Äthylchlorid suspendiert und auf -75° gekühlt. Nun wird bis zur Sättigung der Lösung ein getrockneter Strom Chlorwasserstoff eingeleitet und mit dem Einleitrohr der Kristallbrei öfters kräftig gerührt. Nach einigen Stunden entfernt man das Lösungsmittel mit einer Tauchnutsche, wäscht einmal mit 20 ccm Äthylchlorid nach und trocknet im Hochvakuum bei -75°.

Ausbeute: 25-27 g (= 96% d.Th.).

Ein fast ebenso reines Präparat liefert die folgende, etwas einfachere Vorschrift:

7 ccm trockenes, reinstes Aceton werden in 35 ccm Äthylchlorid gelöst und in einem Kältebad auf -120° abgekühlt. Nachdem eine halbe Stunde ein kräftiger Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet wurde, tropft man unter ständigem Rühren ein Gemisch von 13 ccm Antimonpentachlorid und 10 ccm Äthylchlorid langsam hinzu. An der Gefäßwand versehentlich festgefrorenes Antimonpentachlorid wird mit Glasstab und wenig Äthylchlorid in die Reaktionslösung befördert.

Das Einleiten von Chlorwasserstoff wird noch 30 Minuten fortgesetzt, dann saugt man den farblosen Kristallbrei scharf ab, wäscht 2-3mal mit wenig Äthylchlorid und trocknet ungefähr 90 Minuten im Hochvakuum bei -75°.

Ausbeute: 33 g (= 84% d.Th.) Fp.: 134° u. Zers.

$C_3H_7OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	54.04	Sb	30.93
(M = 393.62)	Gef.:	Cl	54.07	Sb	30.69

Bei der Bestimmung des Zersetzungsdruckes wurden folgende Werte erhalten:

t (°C)	-83	-77	-70	-60	-50	-40	-25	-9	0	+10
p (Torr)	2	3.5	6	12.5	25	45	100	240	350	522

Daraus errechnet sich eine Bildungsenergie von $Q = 6.4$ Kcal/Mol.

22. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-acetonat

25 g Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat (Versuch 21) werden in 20 ccm Äthylchlorid suspendiert und bei -75° tropfenweise mit 7.5 ccm getrocknetem Aceton verrührt. Nach einer Stunde entfernt man das überstehende Lösungsmittel, wäscht zweimal mit je 10 ccm Äthylchlorid und trocknet das farblose Salz im Hochvakuum zuerst bei -70° etwa 90 Minuten, dann eine weitere halbe Stunde bei -50° .

Die Verbindung ist sehr gut löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Äthylenchlorid, während sie sich in Äthylchlorid, Methylenchlorid und Trichloräthylen nur sehr schwer löst. Die Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch, lässt sich jedoch im verschlossenen Gefäss bei Temperaturen unter 0° einige Tage unzersetzt aufbewahren.

Ausbeute: 28 g (= 98% d.Th.)

Zersetzungspunkt: $86-88^{\circ}$

$C_6H_{13}O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	47.10	Sb	26.96
(M = 451.67)	Gef.:	Cl	46.74	Sb	26.83

Bei der Messung des Zersetzungsdruckes wurden folgende Einzelwerte ermittelt:

t ($^{\circ}C$)	+10	+20	+30	+40	+50
p (Torr)	28	38	54	65	83

Bei höheren Temperaturen trat langsame Zersetzung ein.

Pro Mol abgespaltenes Gas errechnet sich daraus eine Bildungswärme von $Q = 5.1$ Kcal.

Nach der Hydrolyse des Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-acetonats in Natriumacetat-Lösung wurden 55% d.Th. an Aceton zurückgewonnen. Letzteres konnte als Semicarbazon (Fp.: 187°) identifiziert werden.

23. Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat-SO₂-Addukt

a) 25 g Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat (Versuch 21) werden in möglichst wenig flüssigem Schwefeldioxyd bei -35° gelöst und in die Lösung, die langsam auf -80° gekühlt wird, eine Stunde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die sich langsam abscheidenden Kristalle nutsch man nach einigem Stehen scharf ab und trocknet zuerst bei -75° , dann ganz kurz bei -65° im Hochvakuum.

Die Ausbeute betrug 13 g.

Fp.: 110° u. Zers.

Eine etwas geringere Ausbeute, dafür aber grössere, schöner ausgebildete Kristalle dieser Verbindung erhält man nach folgender, etwas abgeänderten Darstellungsweise:

b) 25 g Isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat werden bei -65° in der gerade notwendigen Menge flüssigem Schwefeldioxyd gelöst. Dann leitet man 30 Minuten Chlorwasserstoff ein und anschliessend 3-4 Stunden einen langsamen Strom getrockneten Kohlendioxyds, während die Reaktionslösung allmählich bis auf -80° gekühlt wird. Das gewünschte Salz scheidet sich in farbloser, grobkristalliner Form ab, wird einmal mit wenig flüss. Schwefeldioxyd gewaschen und im Hochvakuum bei -75° getrocknet.

Ausbeute: 6-8 g (= 24% d.Th.) Fp.: 123° (Verfärbung ab 105°)

$C_3H_7OCl_6Sb \cdot SO_2$	Ber.:	Cl	46.48		Sb	26.61
(M = 457.68)	a) Gef.:	Cl	46.64,	46.69	Sb	26.74
	b) Gef.:	Cl	46.49,	46.33	Sb	26.74, 27.09

24. Isopropyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

Ein Gemisch von 35 ccm Methylenchlorid und 13 ccm Antimonpentachlorid wird auf -70° abgekühlt und mit einer Lösung von 11 g α -Chlorisopropyl-methyl-äther (Darstellung siehe Vorschrift 41) in 15 ccm Methylenchlorid tropfenweise verrührt. Die ausfallende, weisse Substanz wird vom überstehenden Lösungsmittel mit einer Tauchfritte abgetrennt und dreimal mit je 15 ccm Äthylchlorid behandelt. Nach 2-3stündigem Trocknen im Hochvakuum bei -40° ergab sich eine Ausbeute von 24 g (= 59% d.Th.).

Zersetzungspunkt: 123°

$C_4H_9OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	52.19		Sb	29.87
(M = 407.63)	Gef.:	Cl	52.06,	52.11	Sb	29.79

25. Cyclohexanon-Antimonpentachlorid-Addukt

6.5 ccm Antimonpentachlorid werden in 25 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -60° gekühlt. Unter ständigem kräftigen Rühren mittels eines trockenen Stickstoffstromes lässt man 5 ccm Cyclohexanon (gelöst in 15 ccm Methylenchlorid) langsam hinzutropfen. Es bildet sich ein fast farbloser Kristallbrei, den man mit Hilfe einer Tauchnutsche vom Lösungsmittel befreit und dreimal mit wenig Äthylchlorid wäscht. Anschliessend wird die Substanz im Hochvakuum bei -70° und zuletzt bei -50° getrocknet.

Ausbeute: 18.5 g (= 92% d.Th.) Fp.: 75°

$C_6H_{10}OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	44.64	Sb	30.66
(M = 397.18)	Gef.:	Cl	44.67, 44.52	Sb	30.47, 30.81

26. Cyclohexyliden-oxonium-hexachloroantimonat

Zu einer Lösung von 10 ccm Cyclohexanon in 50 ccm Äthylchlorid, in die bei -75° eine Stunde ein trockener Chlorwasserstoffstrom eingeleitet wurde, tropft man langsam unter kräftigem Rühren 13 ccm Antimonpentachlorid hinzu und behandelt noch weitere 20 Minuten mit Chlorwasserstoff. Nach einstündigem Stehen wird das farblose Salz abgenutscht. Es zeigt nach zweimaligem Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen im Hochvakuum bei -60° einen Zersetzungspunkt bei 102° .

Die Ausbeute beträgt 36 g (= 83% d.Th.).

$C_6H_{11}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	49.06	Sb	28.08
(M = 433.65)	Gef.:	Cl	48.88, 48.76	Sb	28.13, 28.00

Die Messung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t ($^\circ C$)	-50	-40	-30	-20	-10	-5	+10
p (Torr)	1.5	10	23	42	65	85	140

Aus ihnen errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von $Q = 6.2$ Kcal/Mol.

27. Cyclohexyliden-oxonium-hexachloroantimonat-cyclohexanonat

Eine Suspension von 30 g Cyclohexyliden-oxonium-hexachlorantimonat (Versuch 26) in 25-30 ccm Äthylchlorid wird bei -75° mit 10 ccm Cyclohexanon verrührt. Nach einstündigem Stehen und zweimaligem Waschen mit je 15 ccm Äthylchlorid werden die Lösungsmittelreste im Hochvakuum bei -45° abgedunstet.

Ausbeute: 34 g (= 92% d.Th.)

Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 77° . Das Salz verfärbt sich jedoch schon bei Temperaturen über 0° schnell und wird violett.

$C_{12}H_{21}O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	40.01	Sb	22.90
(M = 531.73)	Gef.:	Cl	40.30, 40.37	Sb	22.64, 22.38

28. Cyclohexyliden-methyl-oxonium-hexachloroantimonat

Zu 15 g Chlorcyclohexyl-methyl-äther (Darst. siehe Versuch 42) und 35 ccm Äthylchlorid werden bei -75° unter kräftigem Rühren mit trockenem Stickstoff langsam 13 ccm Antimonpentachlorid hinzugegeben. Die ausfallende farblose Substanz wird nach sorgfältigem Abnutschen mit Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet. Die Ausbeute betrug 37 g ($= 82\%$ d.Th.).

Zersetzungspunkt: $94-96^{\circ}$

$C_7H_{13}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	47.52	Sb	27.20
(M = 447.60)	Gef.:	Cl	47.39, 47.83	Sb	27.42, 27.58

29. Acetophenon-Antimonpentachlorid-Addukt

Aus einer Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylenchlorid fällt bei -60° beim tropfenweisen Zugeben eines Gemisches von 6 ccm Acetophenon in 15 ccm Methylenchlorid ein fast farbloses, kristallines Addukt aus, welches abgenutscht, zweimal mit Äthylchlorid gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei -50° getrocknet wird. Die in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnene Substanz zeigt einen Zersetzungspunkt bei 138° . (Verfärbung des Addukts ab 120°)

$C_8H_8OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	42.29	Sb	29.05
(M = 419.16)	Gef.:	Cl	42.65, 42.67	Sb	28.91, 29.10

30. α -Phenyläthyliden-oxonium-hexachloroantimonat

In eine Suspension von 20 g Acetophenon-Antimonpentachlorid-Addukt (Versuch 29) in 50 ccm Äthylchlorid wird bei -70° bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, was mit einer bedeutenden Zunahme des Substanzvolumens verbunden ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, zweimaligem Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen bei -70° ergibt sich eine Ausbeute von 21 g ($= 97\%$ d.Th.).

Fp.: 131° u. Zers.

$C_8H_9OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	46.69	Sb	26.72
(M = 455.63)	Gef.:	Cl	46.86	Sb	26.84, 26.46

Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes wurden folgende Werte gemessen:

t ($^{\circ}C$)	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0
p (Torr)	2	4.5	8.5	16	31	55	95	138

Aus ihnen errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 6.7 \text{ kcal/Mol}$.

Die Darstellung des Oxoniumsalzes durch Zufügen von Antimonpentachlorid zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Acetophenon in Äthylchlorid ist wegen Bildung von gelben, festen Körpern nicht zu empfehlen.

31. Benzophenon-Antimonpentachlorid-Addukt

In eine Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 20 ccm Äthylchlorid werden bei -70° unter Feuchtigkeitsausschluss 9.1 g Benzophenon, die in 15 ccm Äthylchlorid gelöst sind, unter Rühren hinzugegeben. Das sich beim Kühlen auf -80° abscheidende, gelbe Addukt ist von einer dunkelblauen Flüssigkeit überschichtet. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wird die Reaktionslösung im Hochvakuum weitgehend eingeengt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen bei -50° betrug die Ausbeute 23 g (= 96% d.Th.).

Fp.: 124° u. Zers.

$C_{13}H_{10}OCl_5Sb$	Ber.:	Cl	36.84	Sb	25.30
(M = 481.18)	Gef.:	Cl	37.17, 37.34	Sb	25.05, 25.04

32. Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat

Zu einer Lösung von 9.1 g Benzophenon in 30 ccm Äthylchlorid werden bei -120° während 45 Minuten ein mittlerer Strom getrockneten Chlorwasserstoffs kondensiert. In die entstehende hellgelbe Flüssigkeit wird bei dieser Temperatur ein Gemisch von 6.5 ccm Antimonpentachlorid und 10 ccm Äthylchlorid eingetropft.

Nach dem Entfernen der blauen überstehenden Flüssigkeit wird das gelbe Oxoniumsalz nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -60° mit 95proz. Ausbeute gewonnen und zeigt einen Zersetzungspunkt bei 189° .

Das Salz löst sich schwer in Methylenchlorid, Äthylchlorid und verflüssigtem Schwefeldioxyd.

$C_{13}H_{11}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	41.10	Sb	23.52
(M = 517.65)	Gef.:	Cl	40.77, 40.59	Sb	23.30, 23.25

Die Messung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t ($^\circ\text{C}$)	-80	-70	-60	-46	-30	-20	-9	+1	+10
p (Torr)	2	3.5	9	23.5	57	92	141	214	307

Die sich daraus errechnende Bildungswärme beträgt $Q = 6.1 \text{ Kcal/Mol}$.

33. Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat-benzophenonat

Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Vorschrift 32 für das Diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat in der Weise abgewandelt, dass man von einer Lösung von 18.2 g Benzophenon in 70 ccm Äthylchlorid ausgeht. Das entstehende Salz ist hellgelb, eignet sich aber noch nicht für die Analyse und muss umkristallisiert werden. Dazu wird die Substanz bei +20° in möglichst wenig gereinigtem Chloroform gelöst. Unter halbstündigem Einleiten von Chlorwasserstoff senkt man die Temperatur bis auf -75°. Nach längerem Stehen scheidet sich das Benzophenonat in farbloser kristalliner Form ab. Es wird abgenutscht und nach mehrmaligem Waschen mit wenig Äthylchlorid im Hochvakuum bei -50° getrocknet. Das Salz hält noch 3 Mol Chloroform gebunden, die nur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes bei höheren Temperaturen entfernt werden können.

Ausbeute: 4 g (ausgehend von 12 g rohem Salz)

Schmelzintervall: 96-135°

$C_{29}H_{24}O_2Cl_{15}Sb$	Ber.:	Cl	50.27	Sb	11.51
(M = 1057.90)	Gef.:	Cl	51.07	Sb	11.36

Die Neigung des Benzophenonates, mit dem Lösungsmittel Mischkristallisate zu bilden, ist allgemein. Nimmt man beispielsweise bei der Darstellung dieser Verbindung als Lösungsmittel Methylenchlorid statt Äthylchlorid, so bekommen wir ein Salz, das mit $\frac{3}{4}$ Molen Methylenchlorid auskristallisiert.

$C_{26}H_{21}O_2Cl_6Sb \cdot \frac{3}{4} CH_2Cl_2$	Ber.:	Cl	34.04	Sb	15.95
(M = 763.44)	Gef.:	Cl	34.15, 33.90	Sb	15.96, 15.92

34. Fluorenyliden-oxonium-hexachloroantimonat-fluorenonat

Ein Gemisch von 30 ccm Äthylchlorid und 3.25 ccm Antimonpentachlorid, in welches bei -75° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, versetzt man unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 4.5 g Fluorenon in wenig Methylenchlorid.

Es bildet sich das dunkelgrüne, ziemlich unbeständige Oxoniumsalz, welches nach längerem Stehen abgesaugt, einmal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und anschliessend unter kräftigem Rühren mit 4.5 g Fluorenon in 20 ccm Äthylchlorid behandelt wird.

Die Ausbeute an dem braunen Fluorenonat beträgt 12 g (= 67 % d. Th.) nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -45°.

Bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes färbt sich das Präparat bei Temperaturen über 130° dunkel, während beim Erhitzen über 151° langsame Zersetzung eintritt.

$C_{28}H_{17}O_2Cl_6Sb \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$	Ber.:	Cl	33.62	Sb	16.50
(M = 738.15)	Gef.:	Cl	33.96, 34.00	Sb	16.53, 16.31

IV. Antimonpentachlorid-Addukte und Oxoniumsalze von Chinonen

35. Benzochinon-Monoantimonpentachlorid-Addukt

Gibt man zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 50 ccm Methylenchlorid tropfenweise die Lösung von 10.8 g Benzochinon in 20 ccm Methylenchlorid unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Rühren mit trockenem Stickstoff hinzu, so scheidet sich das Addukt sofort in Form von roten Kristallen ab. Nach kurzem Absitzen wird die überstehende Lösung abgenutscht, das Addukt zweimal mit je 20 ccm Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet.

Die Verbindung ist nur bei tiefen Temperaturen beständig. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzt sie sich nach einigen Minuten ganz plötzlich, wobei sie sich schwarz färbt und Chlorwasserstoff entwickelt.

$C_6H_4O_2Cl_5Sb$	Ber.:	Cl	43.54	Sb	29.91
(M = 407.14)	Gef.:	Cl	43.69	Sb	29.67

36. Benzochinon-Diantimonpentachlorid-Addukt

Ein gelbes Antimonpentachlorid-Diaddukt des Benzochinons kann erhalten werden wenn man genau nach Vorschrift 35 arbeitet, jedoch nur die halbe Menge des Benzochinons (5.4 g) verwendet.

Bei Temperaturen unter -50° ist das Addukt einige Tage haltbar, während es sich bei Zimmertemperatur wie das Monoantimonpentachlorid-Addukt sehr rasch zersetzt.

$C_6H_4O_2Cl_{10}Sb$	Ber.:	Cl	50.21	Sb	34.48
(M = 706.19)	Gef.:	Cl	49.79	Sb	34.20

37. Chlorbenzohydrochinon-oxonium-hexachloroantimonat

In eine Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 50 ccm Methylenchlorid werden nach halbstündigem Einleiten von Chlorwasserstoff 10,8 g Benzochinon, die in 25 ccm Methylenchlorid gelöst sind, tropfenweise hinzugegeben. Es fällt eine dunkelgrüne, feinkristalline Substanz aus, die mit einer Tauchnutsche gut abgesaugt und dreimal mit je 15 ccm Äthylchlorid bei -75° gewaschen wird. Die Reste der Lösungsmittel, sowie überschüssiger Chlorwasserstoff werden im Hochvakuum bei -60° entfernt.

Die Substanz zersetzt sich bei Zimmertemperatur schon nach einigen Sekunden unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Eine ähnlich dunkelgrüne Verbindung mit nahezu der gleichen Zusammensetzung wurde beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension des Diaddukts bei -75° in Methylenchlorid erhalten.

$C_6H_6O_2Cl_7Sb$	Ber.:	Cl	51.69	Sb	25.36
(M = 480.13)	Gef.:	Cl	51.05	Sb	25.21

V. α -Chloralkyl-methyl-äther

38. α -Chlorpropyl-methyl-äther

In Analogie zu der Vorschrift für die Darstellung des α -Chloräthyl-methyl-äthers nach R. RÜBECAMP u. A. GEUTHER (Lit. 9) wurde in ein Gemisch von 58 g (72,5 ccm) reinstem Propionaldehyd und 32 g (40 ccm) trockenem Methylnalkohol unter Kühlung bei -30° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die sich oben abscheidende Schicht wird mit Calciumchlorid getrocknet und anschliessend rektifiziert.

Ausbeute: 74 g (= 68% d.Th.) Kp.: 93°

39. α -Chlorisobutyl-methyl-äther

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in gleicher Weise wie die des α -Chlorpropyl-methyl-äthers (Versuch 38). Als Ausgangsstoffe dienen 72,1 g reiner Isobutyraldehyd und 32 g Methanol. Beim Fraktionieren geht die Hauptmenge des Äthers bei 98° über. Die Ausbeute des Äthers beträgt 86 g (= 70% d.Th.).

40. α -Chlorbenzyl-methyl-äther

In einer Falle wird ein Gemisch von 26 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd, 10 ccm getrocknetem Methanol und 30 ccm Äthylchlorid auf -70° gekühlt und

mit 25 g absolut wasserfreiem, feinpulverisiertem Natriumsulfat (p. A.) versetzt. Während die Luftfeuchtigkeit durch Überleiten von getrocknetem Stickstoff ferngehalten wird, leitet man 30-40 Minuten Chlorwasserstoff unter öfterem kräftigem Rühren mit dem Einleitrohr ein, bis sich das Reaktionsgemisch leicht gelb zu färben beginnt. Nach einigen Stunden wird in eine neue, trockene, auf -60° gekühlte Falle abdekantiert und das Äthylchlorid sowie überschüssiger Chlorwasserstoff bei dieser Temperatur im Hochvakuum abdestilliert.

Die zurückbleibende farblose, bei -60° ölige Flüssigkeit stellt fast reinen Chlorbenzyl-methyl-äther dar und kann zur Umsetzung mit Antimonpentachlorid (siehe Versuch 18) ohne weiteres verwendet werden.

Eine Reinigung des Chlorbenzyl-methyl-äthers durch Destillation im Vakuum ist nicht möglich, da sich die Verbindung dabei teilweise unter Rückbildung von Benzaldehyd zersetzt.

Ausbeute: 22-24 g (= 50% d.Th.)

41. α -Chlorisopropyl-methyl-äther

Eine Suspension von 36.5 ccm reinstem Aceton, 20 ccm getrocknetem Methylalkohol und 25 g absolut wasserfreiem Natriumsulfat wird unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit bei -60° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen dekantiert man ab und entfernt den überschüssigen Chlorwasserstoff im Hochvakuum bei -60°.

Der verbleibende farblose α -Chlorisopropyl-methyl-äther kann durch Destillation nur schwer gereinigt werden. Zwischen 65 und 70° (720 mm) geht eine farblose Fraktion über, die sich aber bei Zimmertemperatur bald verfärbt und zersetzt. Für Umsetzungen mit Antimonpentachlorid (Versuch 24) kann diese Fraktion aber gut verwendet werden.

Ausbeute: 16 g (= 29.5% d.Th.)

42. α -Chlorcyclohexyl-methyl-äther

In eine Suspension von 25 g geglühtem und pulverisiertem Natriumsulfat in einer Mischung von 31 ccm reinstem Cyclohexanon, 12 ccm trockenem Methylalkohol und 30 ccm Äthylchlorid wird bei -70° unter Feuchtigkeitsausschluss und öfterem Rühren mit dem Einleitrohr bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach vier Stunden dekantiert man ab und entfernt Äthylchlorid sowie überschüssigen Chlorwasserstoff bei -65° im Hochvakuum. Der verbleibende farblose Chloralkyläther erstarrt bei -65 bis -70°.

VI. Arylmethyl-alkyiden-oxoniumsalze

43. Triphenylmethyl-benzyliden-oxonium-hexachloroantimonat

8.4 g Triphenylchlormethan werden in 30 ccm Äthylchlorid suspendiert und auf -75° gekühlt. Zu der nach Zutropfen von 3.85 ccm Antimonpentachlorid entstehenden Suspension des gelben Trityl-hexachloroantimonat gibt man unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und intensivem Rühren mit einem Glasstab bei gleicher Temperatur 6 ccm Benzaldehyd langsam hinzu. Nach zweistündigem Absitzen bei -80° wird die überstehende Lösung sorgfältig abgenutscht, und die Substanz bei dieser Temperatur dreimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -40° zersetzt sich das orange-gelbe Salz bei 150°. Es beginnt jedoch schon von 130° an sich dunkel zu färben und zu sintern. Die Ausbeute beträgt 17 g (= 83.5% d.Th.).

$C_{26}H_{21}OCl_6Sb$	Ber.:	Cl	31.10	Sb	17.80
(M = 683.98)	Gef.:	Cl	31.37	Sb	18.03

44. Benzhydryl-carbenium-hexachloroantimonat

Beim Zutropfen einer Lösung von 10 g Diphenylchlormethan in 10 ccm Äthylchlorid zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 35 ccm Äthylchlorid fällt das gelbe Carbeniumsalz nahezu quantitativ aus. Es wird zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -45° getrocknet.

Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 94°.

$C_{13}H_{11}Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	42.40	Sb	24.27
(M = 501.73)	Gef.:	Cl	42.24	Sb	24.21

45. Benzhydryl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat

In 50 ccm Äthylchlorid werden 5 g Diphenylchlormethan und 4.75 g Benzophenon bei -75° gelöst. Unter Rühren mit getrocknetem Stickstoff gibt man dazu langsam die Lösung von 3.25 ccm Antimonpentachlorid in 5 ccm Äthylchlorid. Die entstehende gelbe Substanz wird mit Hilfe einer Tauchnutsche von der Mutterlauge befreit und mit wenig Äthylchlorid gewaschen. Da erfahrungsgemäss die Verbindung noch nicht analysenrein ist wird sie bei Zimmertemperatur in der gerade notwendigen Menge Methylenchlorid gelöst. Die tiefrote Lösung liefert beim Abkühlen auf -80° rote Kristalle, die im Hochvakuum bei -50° getrocknet werden.

Die rote Verbindung kristallisiert mit zwei Molen Methylenchlorid, welche beim Zersetzen derselben mit Wasser wieder freigesetzt werden. Das Methylen-

chlorid wurde abdestilliert und durch seinen Siedepunkt sowie charakteristischen Geruch identifiziert.

Der nach der Hydrolyse verbleibende wasserunlösliche Rückstand färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb, was für das Vorliegen des Benzhydrylrestes in dem zum Grossteil aus Antimonsäure bestehenden farblosen Rückstand spricht.

Die roten Kristalle des Oxoniumsalzes schmelzen teilweise schon bei etwa 70° während völliges Schmelzen unter Zersetzung erst bei 142-150° eintritt.

Ausbeute: 11.7 g (= 55% d.Th.)

$C_{25}H_{21}OCl_6Sb \cdot 2 CH_2Cl_2$	Ber.:	Cl	41.53	Sb	14.26
(M = 853.87)	Gef.:	Cl	40.72	Sb	14.18

46. Benzhydryl-carbenium-hexachloroantimonat und Tetrahydrofuran

Unter Rühren mit einem getrockneten Stickstoffstrom wurden zu einer Lösung von 5 g Diphenylchlormethan und 5 ccm Tetrahydrofuran in 35 ccm Methylenchlorid 3.25 ccm Antimonpentachlorid bei -75° langsam hinzuge tropft.

Aus der tiefrotbraunen Lösung kristallisierten bei weiterem Abkühlen 3-5 g einer gelbbraunen Verbindung aus, die mit Äthylchlorid wiederholt gewaschen und im Hochvakuum bei -45° getrocknet wurden.

Analysen: Gef.: Cl 43.65 Sb 25.05

Zersetzungspunkt: 116° (Verfärbung ab 90°)

VII. Acyl-oxoniumsalze

47. Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

Unter ständigem Rühren mit einem getrockneten Stickstoffstrom wird bei -75° zu einer Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 25 ccm Methylenchlorid langsam ein Gemisch von 10 ccm Diäthyläther und 15 ccm Methylenchlorid hinzuge tropft. In die Suspension des entstehenden Äther-Addukts rührt man bei gleicher Temperatur die Lösung von 7.1 ccm Acetylchlorid in 10 ccm Methylenchlorid langsam ein. Bei gleichzeitigem Rühren wird nun allmählich auf 0° erwärmt. Von der sich bildenden hellgelben Verbindung saugt man nach dem Abkühlen auf -80° und halbstündigem Absitzen die Mutterlauge ab und wäscht zweimal mit je 10 ccm Äthylchlorid bevor man im Hochvakuum bei -50° trocknet (2 Stunden).

Die Ausbeute beträgt 26-27 g (= 59% d.Th.).

Die Verbindung schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 57°.

$C_6H_{13}O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	47.10	Sb	26.95
(M = 451.72)	Gef.:	Cl	47.12, 47.09	Sb	26.81, 26.87

Zum Beweise der Struktur wurde das Acetyl-diäthyl-oxoniumsalz mit etwa 200 ccm Wasser in einer Destillationsapparatur zersetzt und der freiwerdende Äther abdestilliert. Zur weiteren Identifizierung wurde er in das Diäthyläther-Antimonpentachlorid-Addukt übergeführt. Gefundener Zersetzungspunkt: 88° (Literatur: 90°).

Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende farblose Suspension enthält die Essigsäure. Letztere konnte zum grossen Teil aus dem Filtrat der Suspension isoliert und mit Alkohol und Schwefelsäure qualitativ zum Essigester umgesetzt werden.

48. Acetyl-dimethyl-oxonium-hexachloroantimonat

Zu einem Gemisch von 15 ccm trockenem Dimethyläther und 25 ccm Methylenchlorid wird bei -75° die Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 15 ccm Methylenchlorid unter gleichzeitigem Rühren hinzugegeben. Das sich ausscheidende farblose Addukt wird nach halbstündigem Stehen abgenutscht und einmal mit ganz wenig Methylenchlorid gewaschen. Dann suspendiert man in 15 ccm Methylenchlorid, tropft bei -75° unter Rühren 7.5 ccm Acetylchlorid hinzu und erwärmt langsam auf 0°. Das Rühren wird so lange fortgesetzt bis ein gleichmässig hellroter Kristallbrei entstanden ist, dann kühlt man wieder auf -75°, nutscht die Mutterlauge mittels einer Tauchnutsche ab und wäscht zweimal mit wenig Äthylchlorid nach. Das rötliche Salz trocknet im Hochvakuum bei -45° in etwa zwei Stunden und zeigt einen Zersetzungspunkt bei 124°.

Die Ausbeute liegt zwischen 22-25 g.

Es ist bisher nicht gelungen das Salz ohne einen Restgehalt an Lösungsmittel darzustellen.

$C_4H_9Cl_6Sb \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$	Ber.:	Cl	53.25	Sb	26.12
(M = 466.09)	Gef.:	Cl	53.71	Sb	26.25

Das Acetyl-dimethyl-oxoniumsalz wurde in einer Mikrodestillationsapparatur, deren Vorlage auf -70° gekühlt war, mit verdünnter Natronlauge vorsichtig zersetzt. Der aufgefangene Dimethyläther wurde zur Identifizierung mit

Antimonpentachlorid nach F. KLAGES u. H. MEURESCH (Lit. 2) in das Dimethyläther-SbCl₅-Addukt übergeführt und analysiert.

Ausbeute: 7.3 g

Zersetzungspunkt: 156°

C ₂ H ₆ OCl ₅ Sb	Ber.:	Cl	51.37	Sb	35.28
(M = 345.15)	Gef.:	Cl	51.39	Sb	35.03

49. Acetyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat

6.5 ccm Antimonpentachlorid werden in 20 ccm Äthylchlorid gelöst und dazu bei -80° eine Lösung von 9.1 g Benzophenon in etwa 25 ccm Äthylchlorid unter gutem Rühren langsam eingetropft. Das sich ausscheidende gelbe Addukt wird von der überstehenden leicht grünblau gefärbten Mutterlauge abgesaugt und in 25 ccm Äthylchlorid bei -75° suspendiert. Nun rührt man 3.5 ccm Acetylchlorid ein und erwärmt unter Rühren auf Zimmertemperatur. Nach 20 Minuten wird das zum Teil abgedunstete Äthylchlorid ersetzt, der Reaktionsbrei auf -80° gekühlt, nach einer Stunde abgenutscht und zweimal mit je 10 ccm Äthylchlorid gewaschen. Das Trocknen geschieht im Hochvakuum bei -45°. Die mit einer Ausbeute von 24.2 g (= 86 % d.Th.) erhaltene gelbe Verbindung verfärbt sich beim Erhitzen über 120° und zersetzt sich bei 132-134°.

C ₁₅ H ₁₃ O ₂ Cl ₆ Sb	Ber.:	Cl	38.00	Sb	21.75
(M = 559.81)	Gef.:	Cl	37.26	Sb	21.68

50. Benzoyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat

6.5 ccm Antimonpentachlorid werden bei -75° in 40 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 5.8 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Nach dem Absitzen wird die farblose Substanz abgenutscht, in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren 9.1 g Benzophenon, die in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst sind, hinzuge tropft. Aus der entstehenden öligen dunkelgelben Flüssigkeit kristallisiert nach Zugabe von 30 ccm Äthylchlorid und Abkühlen auf -80° allmählich eine gelbe Verbindung aus, die mit Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -45° getrocknet wurde.

Ausbeute: 19.3 g (= 58.5 % d.Th.)

Schmelz- und Zersetzungspunkt:
Beginn 62°.

C ₂₀ H ₁₅ O ₂ Cl ₆ Sb · ½ CH ₂ Cl ₂	Ber.:	Cl	37.36	Sb	18.33
(M = 664.30)	Gef.:	Cl	37.84	Sb	18.35

15 g des Benzoyl-diphenylmethylen-oxoniumsalzes wurden in 200 ccm verdünnter Natronlauge hydrolysiert, und die farblose Suspension abgenutscht. Aus dem klaren Filtrat liess sich durch Ansäuern die Benzoesäure ausfällen und identifizieren. Ausbeute: 2.8 g (Fp.: 122°).

Der farblose Rückstand enthielt das Benzophenon. Es wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen und durch seinen Schmelzpunkt (47.5°) identifiziert. Ausbeute: 3.9 g.

VIII. Sulfonyl-oxoniumsalze

51. Tosyl-hexachloroantimonat

Beim langsamen Zutropfen einer gesättigten Lösung von 19 g Toluolsulfochlorid in Methylenchlorid zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 25 ccm Methylenchlorid unter Rühren entsteht eine klare gelbe Lösung. Beim Kühlen auf -80° und gelegentlichem Reiben mit einem Glasstab an der Gefässwand kristallisiert nach einiger Zeit (1-2 Std.) eine hellgelbe Verbindung aus, die man nach ca einer Stunde von der überstehenden Mutterlauge mit Hilfe einer Tauchnutsche befreit. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ccm Äthylchlorid bei -75° wird das gelbe Salz im Hochvakuum bei -45° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 45 g (= 92% d.Th.).

Schmelzpunkt: 52-54°

$C_7H_7O_2SCl_6Sb$	Ber.:	Cl	43.44	Sb	24.86
(M = 489.71)	Gef.:	Cl	43.32	Sb	24.79

Zum Beweise der Struktur wurde das Salz hydrolysiert. Es entstand hierbei in der Hauptsache Tosylchlorid, welches durch Ausäthern der wässrigen Suspension isoliert und nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid durch seinen Schmelzpunkt (Fp. 66-67°) identifiziert werden konnte.

Die in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° gemessene Leitfähigkeit ergab in Abhängigkeit von der Konzentration folgende Werte:

Konzentration in Mol/Liter · 10 ⁵	Widerstand in Kilo-Ohm	Molare Leitfähigkeit Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ Mol ⁻¹
265	3.80	6.04 · 10 ⁻²
172	4.10	8.60
129	5.00	9.31
104	6.00	9.59
86.1	7.00	9.79
72.3	8.20	9.84
63.0	9.15	10.02
56.3	10.20	9.95

Der Widerstand des verwendeten Schwefeldioxyds betrug 110 Kilo-Ohm. Die Leitfähigkeitswerte sind mit dem Faktor der Elektroden (= 0.63) zu multiplizieren. Für die molare Leitfähigkeit erhält man dann die auf Seite 82 Spalte 3 aufgeführten Daten.

52. Tosyl-diphenylmethylen-oxonium-hexachloroantimonat

Zu einer Suspension von 23 g Tosylhexachloroantimonat (Versuch 51) in 30 ccm Äthylchlorid tropft man unter ständigem Rühren mit getrocknetem Stickstoff die gesättigte Äthylchloridlösung von 9.1 g Benzophenon. Das sich sehr schnell bildende gelbe Oxoniumsalz des Benzophenons wird mit wenig Äthylchlorid wiederholt gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet. Das mit fast quantitativer Ausbeute gewonnene Salz schmilzt teilweise bei $59-60^{\circ}$.

$C_{20}H_{17}O_3SbCl_6$	-Ber.:	Cl	31.66		Sb	18.12
(M = 671.92)	Gef.:	Cl	31.60,	31.83	Sb	18.18, 18.21

Die Leitfähigkeit des Salzes wurde in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° gemessen. Bei verschiedenen Konzentrationen ergaben sich die nachstehenden Werte:

Konzentration in Mol/Liter $\cdot 10^5$	Widerstand in Kilo-Ohm	Molare Leitfähigkeit $Ohm^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
179.3	5.40	$6.36 \cdot 10^{-2}$
112.1	6.60	8.28
82.5	8.40	8.78
64.6	10.35	9.01
53.5	12.00	9.32
45.1	13.80	9.54

Widerstand des SO_2 : 240 Kilo-Ohm
Elektrodenfaktor: 0.63

Das nach obenstehender Vorschrift dargestellte Salz wurde hydrolysiert, die entstandene Suspension mehrmals ausgeäthert und der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende flüssige Rückstand mit Hilfe eines Schwertkolbens im Vakuum (12 mm) destilliert. Die zuerst bei etwa 148° übergehende Fraktion (3-5 g) ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid eine farblose Substanz (Fp.: 68°) mit dem charakteristischen Geruch des Tosylchlorids.

Der Rückstand lieferte nach Extraktion mit starker Natronlauge und Reinigung mit Tierkohle aus Alkohol farblose Kristalle (Fp.: 42-44°), die mit Benzophenon keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

53. Tosyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

Rührt man bei -50° zu einer Suspension von 44 g Tosyl-hexachloroantimonat (Versuch 51) in ca 50-70 ccm Äthylchlorid 7.4 ccm Diäthyläther, so verschwindet die gelbe Farbe, und es bildet sich das farblose kristalline Tosyl-oxoniumsalz des Äthers. Nachdem beim Erwärmen auf Zimmertemperatur alles in Lösung gegangen ist, wird langsam auf -80° unter Rühren gekühlt. Das daraufhin kristallisierende Salz ist meist schon analysenrein und wird nach dem Abnutschen und wiederholten Waschen mit wenig Äthylchlorid im Hochvakuum bei -20° getrocknet.

Ausbeute: 40.5 g (= 80% d.Th.) Fp.: 48-52°

$C_{11}H_{17}O_3SCl_6Sb$	Ber.:	Cl	37.73	Sb	21.60
(M = 563.82)	Gef.:	Cl	37.28	Sb	21.25

Zur Konstitutionsbestimmung wurde die Verbindung mit verdünnter Natronlauge zersetzt, der in Freiheit gesetzte Äther abdestilliert (Sdp.: 34°) und aus der filtrierten, wässrig-alkalischen Lösung die p-Toluolsulfonsäure (Fp.: 105 bis 106°) durch Ansäuern ausgefällt.

54. Tosyl-isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat

In eine nach Vorschrift 51 dargestellte gelbe Lösung von 19 g Toluolsulfonchlorid und 13 ccm Antimonpentachlorid werden langsam 7.4 ccm Aceton bei -75° eingerührt. Die gelbe Reaktionslösung entfärbt sich sofort unter Ausscheidung eines farblosen kristallinen Niederschlages. Nach halbstündigem Stehen saugt man mit der Tauchnutsche ab und wäscht das Addukt zweimal mit wenig Äthylchlorid. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -20° ergab sich eine Ausbeute von 46.3 g (= 84% d.Th.). Die Verbindung beginnt bei 50° unter gleichzeitiger Braunfärbung zu schmelzen.

$C_{10}H_{13}O_3SCl_6Sb$	Ber.:	Cl	38.84	Sb	22.23
(M = 547.77)	Gef.:	Cl	38.73	Sb	22.15

Das Salz hydrolysiert mit Wasser sehr leicht. Durch Ausschütteln mit Äther konnte aus der wässrigen Suspension ca 60% des Tosylchlorids zurückgewonnen und durch Cl-Analyse identifiziert werden (Fp.: 66°).

IX. Monoalkyl-acidiumsalse

55. Methylacetat-acidium-hexachloroantimonat

Ein Gemisch von 5,8 ccm Methanol und 10 ccm Äthylchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren bei -75° zu einer Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Äthylchlorid langsam hinzugetropft. Nach halbstündigem Stehen bei -80° saugt man das ausgefallene Addukt ab und suspendiert es bei dieser Temperatur in etwa 15 ccm Äthylchlorid. Bei Zugabe von 7,2 ccm Acetylchlorid unter gutem Rühren beobachtet man eine merkliche Substanzzunahme. Nun wird mit weiteren 15-20 ccm Äthylchlorid verdünnt und evtl. entstandene feste Klumpen mit einem Glasstab zerdrückt. Die Reinigung der Verbindung erfolgt nach dem Absaugen mit Hilfe einer Tauchnutsche durch mehrmaliges Waschen mit wenig Äthylchlorid. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -50° (5-6 Std.) zersetzt sich das Salz bei $84-86^{\circ}$.

Ausbeute: 34,6 g (= 85% d.Th.)

$C_3H_7O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	51.93	Sb	29.72
(M = 409.65)	Gef.:	Cl	51.42	Sb	29.60

Nach vorsichtiger Hydrolyse mit verdünnter Na_2CO_3 -Lösung war es möglich, den Essigsäuremethylester in etwa 30proz. Ausbeute abzudestillieren (Sdp.: $55-57^{\circ}$).

56. Äthylacetat-acidium-hexachloroantimonat

In einer etwa 300 ccm grossen Schliff-Falle werden 13 ccm Antimonpentachlorid in 25 ccm Äthylchlorid gelöst, und bei -75° ein Gemisch von 5,8 ccm trockenem Äthanol und 10 ccm Äthylchlorid langsam unter Rühren hinzugetropft. Die über dem farblosen Addukt stehende Flüssigkeit wird nach einstündigem Stehen (-80°) mittels einer Tauchnutsche entfernt und die Substanz bei dieser Temperatur in 25 ccm Äthylchlorid suspendiert. Nun rührt man 7,85 g Acetylchlorid ein und zerteilt evtl. gebildete Kristallaggregate mit einem Glasstab. Nach halbstündigem Stehen wird abgesaugt, einmal mit ca 20 ccm Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -55° getrocknet (3 Std.).

Das mit einer Ausbeute von 33-35 g (= 81% d.Th.) erhaltene Acidiumsalz zeigt ein Zersetzungsintervall von $65-80^{\circ}$.

$C_4H_9O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	50.21	Sb	28.74
(M = 423.67)	Gef.:	Cl	50.33	Sb	28.81

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das Salz vorsichtig mit Wasser und Natriumbicarbonat hydrolysiert und der freigesetzte Ester (Sdp.: $76-77^{\circ}$) abdestilliert.

X. Derivate des Tetrahydropyrans

57. Tetrahydropyranyl-4-malonsäure-diäthylester

2,5 g blankes Natrium werden in 40 ccm abs. Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen unter Schütteln oder Rühren 17 g frisch destillierter Malonsäure-diäthylester in kleinen Portionen hinzugegeben. In die Suspension des sich ausscheidenden Natrium-malonesters tropft man 21,2 g Tetrahydropyranyl-4-jodid, welches nach einer Vorschrift von O. HEUBERGER (Lit. 22) dargestellt wurde, und erhitzt im Ölbad 8 Stunden auf 110-120°. Nach dem Abkühlen entfernt man den Alkohol vorsichtig im Vakuum, nutscht dann das ausgefallene Natriumjodid von der orangeroten öligen Flüssigkeit ab und unterwirft diese der fraktionierten Vakuumdestillation.

Die gegen Ende der Destillation bei 158°/12 mm übergehende Fraktion besteht in der Hauptsache aus Tetrahydropyranyl-4-malonester. Nach wiederholter Destillation betrug die Ausbeute 10,5 g (= 43 % d.Th.).

58. Tetrahydropyranyl-4-malonsäure

24,5 g des nach Vorschrift 57 gewonnenen Tetrahydropyranyl-4-malonesters werden zu einer Lösung von 28 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser gegeben und unter Rückfluss 8 Stunden gekocht. Bei gleichzeitiger Kühlung mit Eis und kräftigem Rühren mit einem Glasstab gibt man tropfenweise halbkonzentrierte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Der entstandene Kristallbrei wird abgenutscht, die Lösung fünfmal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt und der Kristallrückstand mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen hinterlassen beim Abdampfen die Tetrahydro-pyranyl-4-malonsäure, die aus zuvor mit Tierkohle behandelter gesättigter ätherischer Lösung beim Abkühlen im CO₂-Tri-Bad farblos auskristallisiert. Sie zeigt einen Schmelz- und Zersetzungspunkt von 150°, bei welcher Temperatur sie unter Abspaltung von CO₂ in Tetrahydropyranyl-4-essigsäure übergeht.

Ausbeute: 16,6 g (= 88 % d.Th.)

59. Tetrahydropyranyl-4-essigsäure

Beim Erhitzen der Tetrahydropyranyl-4-malonsäure (Vorschrift 58) auf 180° entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Tetrahydropyranyl-4-essigsäure. Nach etwa 30 Minuten ist die Dekarboxylierung beendet. Die Säure reinigt man durch Destillation in einem Schwertkolben. Sie siedet bei 158°/12 mm und lässt sich aus Äther oder Petroläther umkristallisieren.

Ausbeute ca 90 % d.Th.

Fp.: 59-60°

60. Tetrahydropyranyl-4-acetylchlorid

Eine Lösung von 5 g Tetrahydropyranyl-4-essigsäure (Vorschrift 59) in 35 ccm Methylenchlorid wird mit 6 ccm Thionylchlorid etwa zwei Stunden im Rückfluss erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Dann destilliert man das Methylenchlorid sowie überschüssiges Thionylchlorid ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Das Säurechlorid siedet bei 98°/12 mm.

Ausbeute: 3.5 g.

61. Tetrahydropyranyl-4-carbonsäurechlorid

26 g Tetrahydropyranyl-4-carbonsäure, die nach einer Vorschrift von G. H. HARNEST (Lit. 24) synthetisiert wurde, löst man in 30 ccm Methylenchlorid, gibt dazu die Lösung von 30 ccm Thionylchlorid in 25 ccm Methylenchlorid und kocht 3 Stunden im Rückfluss bis fast kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, sowie überschüssigen Thionylchlorids verbleibende flüssige Rückstand wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Carbonsäurechlorid siedet bei 78°/12 mm.

62. Tetrahydropyranyl-4-carbonsäurechlorid und Antimonpentachlorid

Unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit wird zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylenchlorid ein Gemisch von 7.4 g Tetrahydropyranyl-4-carbonsäurechlorid (Versuch 61) und 10 ccm Methylenchlorid tropfenweise unter Rühren hinzugegeben. Es bildet sich ein farbloses Salz welches abgesaugt, zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -40° getrocknet wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zersetzungspunkt: 102°

Die Substanz hält sich bei 0° einige Wochen unzersetzt.

$C_6H_9O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	47.52	Sb	27.20
(M = 447.69)	Gef.:	Cl	47.21	Sb	26.93

63. Tetrahydropyranyl-4-acetylchlorid und Antimonpentachlorid

3.5 g Tetrahydropyranyl-4-acetylchlorid (Vorschrift 60) werden im Gemisch mit 5 ccm Äthylchlorid zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 3 ccm Antimonpentachlorid in 10 ccm Äthylchlorid unter gleichzeitigem Rühren mit einem getrockneten Stickstoffstrom langsam hinzugetropft. Man trennt die farblosen Kristalle von der Mutterlauge und wäscht zweimal mit wenig Äthylchlorid bevor man im Hochvakuum bei -10° trocknet. Die Ausbeute des bei 58° sich zersetzenden Salzes beträgt 6-7 g (= ca 60% d.Th.). Die Verbindung ist im Vakuum

eingeschlossen bei 0° etwa eine Woche haltbar.

$C_7H_{11}O_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	46.08	Sb	26.37
(M = 461.72)	Gef.:	Cl	45.90	Sb	26.18

64. Tetrahydropyranyl-4-carbonsaures-Silber

Eine Lösung von 29 g Tetrahydropyranyl-4-carbonsäure (Vorschrift von G. H. HARNEST (Lit. 24)) in 200 ccm Wasser wird zu einer Suspension von 17 g Silbercarbonat in 150 ccm Wasser gegeben und gut verrührt. Unter Kohlendioxidentwicklung bildet sich das farblose, nicht sehr lichtempfindliche Silber-salz der Carbonsäure. Gegen Schluss der Reaktion erwärmt man noch eine Stunde auf dem Dampfbad und zerkleinert mit einem Pistill evtl. gebildete Zusammen-schlüsse. Nach sorgfältigem Absaugen der Suspension, Waschen mit Wasser und zuletzt mit Methanol wurde das Salz im Exsiccator und schliesslich im Hoch-vakuum bei +60° getrocknet. Beim Erhitzen verfärbt sich die Verbindung ab 200°. Sie ist bei 265° dunkelbraun bis schwarz. Zersetzung unter Aufschäumen tritt bei 276° ein.

Ausbeute: 47 g (= 88.5% d.Th.)

$C_6H_9O_3Ag$	Ber.:	Ag	45.52	Gef.:	Ag	45.24
(M = 237.01)						

65. Tetrahydropyranyl-4-bromid

24 g besonders gut getrocknetes Tetrahydropyranyl-4-carbonsaures-Silber (Vorschrift 64) werden in einem 500 ccm Dreihalskolben in 250 ccm absolut trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Unter Rühren und gelindem Kochen im Rückfluss tropft man innerhalb einer Stunde 16 g Brom, die mit 50 ccm Tetra-chlorkohlenstoff verdünnt sind, hinzu. Nach weiteren 30 Minuten Kochen wird vom unlöslichen Silberbromid abgenutscht, noch nicht umgesetztes Brom mit einigen Tropfen Ameisensäure zerstört und die Tetrachlorkohlenstofflösung einmal mit wenig Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat destilliert man den Tetrachlorkohlenstoff ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Das Bromid siedet bei 55°/12 mm. Bei obigem Ansatz erhält man eine Ausbeute von 9.5 g (= 57.5% d.Th.).

C_5H_9OBr	Ber.:	Br	48.43
(M = 165.04)	Gef.:	Br	48.62

XI. Salze des Tetraphenylborwasserstoffs und Addukte des Bortriphenyls

66. Barium-tetraphenylborat

30 g Ammonium-tetraphenylborat, das nach einer Vorschrift von G. WITTIG (Lit. 25) erhältlich ist, wird mit 35 g Bariumhydroxyd ($8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in einem Gemisch von 150 ccm Wasser und 150 ccm Methylalkohol solange am Rückfluss gekocht, bis kein Ammoniak und Methanol mehr entweicht. Nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure filtriert man vom Bariumsulfat ab und behandelt die leicht gefärbte Lösung in der Wärme mit Tierkohle. Man erhält eine wässrige, farblose Bariumtetraphenylboratlösung, welche monatelang im verschlossenen Kolben unzersetzt aufbewahrt werden kann. Sie wird zur Gewinnung des festen Salzes im Vakuum auf dem Dampfbad eingengt.

Die farblosen Kristalle zersetzen sich noch nicht bei Temperaturen unter 330° .

Ausbeute: 35 g (= 49% d.Th.)

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber.:	Ba	16.92	
(M = 811.85)	Gef.:	Ba	17.07,	17.18

67. Bortriphenyl-Wasser-Addukt

4 g Barium-tetraphenylborat (Versuch 66) werden in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 5 ccm Dioxan gelöst und bei 0° unter Rühren tropfenweise mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Adduktes. Man gibt so lange Salzsäure zu, bis keine Fällung mehr ersichtlich ist. Nach halbstündigem Stehen wird abgenutscht und mit Eiswasser gewaschen. Das Trocknen der Substanz erfolgt bei $+10^\circ$ im Hochvakuum.

Der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt ist nicht genau zu bestimmen; er liegt zwischen $76-82^\circ$ im offenen und bei $112-135^\circ$ im verschlossenen Röhrchen. Das Addukt kann im Eisschrank nur etwa zwei Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur spaltet es schon nach einigen Stunden Benzol ab, wobei es sich allmählich braun färbt.

Die Ausbeute beträgt 1-1.5 g (= ca. 45% d.Th.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OB}$	Ber.:	C	82.80	H	6.55	B	4.15
(M = 260.12)	Gef.:	C	83.30	H	6.87	B	4.05
			83.36		6.86		3.98

Äquivalentgew.: Gef.: 260, 272

68. Bortriphenyl-Ammoniak-Addukt

Das in Versuch 67 dargestellte Bortriphenyl-Wasser-Addukt lässt sich beim Eintragen in wässrigen Ammoniak oder durch Überleiten von gasförmigen Ammoniak nahezu quantitativ in das von E. KRAUSE (Lit. 26) auf anderem Wege dargestellte Bortriphenyl-Ammoniak-Addukt überführen. Die erhaltene Verbindung ist sehr beständig und stimmt in ihrem Schmelzpunkt (210°) vollkommen mit dem in der Literatur beschriebenen Präparat überein. Sie kann durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt werden.

$C_{18}H_{18}NB$	Ber.:	N	5.41
(M = 258.97)	Gef.:	N	5.43

69. Bortriphenyl-Pyridin-Addukt

1.5 g Bortriphenyl-Wasser-Addukt (Versuch 67) werden in 5-10 ccm Äther gelöst und sofort mit 0.5 g Pyridin versetzt. Beim vorsichtigen teilweisen Abdampfen des Äthers kristallisiert das farblose Pyridin-Addukt aus, welches sich nach dem Abnutschen sehr gut durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid oder Alkohol reinigen lässt.

Ausbeute: 1.2 g

Fp.: 214° (Literatur: 214°)

XII. Addukte von Nitroverbindungen und Nitroniumsalze

70. Nitromethan-Antimonpentachlorid-Addukt

Zu einem auf -50° gekühlten Gemisch von 30 g Antimonpentachlorid und 40 ccm Methylenchlorid werden 6.1 g Nitromethan in 10 ccm Methylenchlorid langsam hinzugetropft. Das ausfallende farblose Salz wird abgenutscht, mehrmals mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet. Das mit fast quantitativer Ausbeute gewonnene Addukt schmilzt bei 96° unter Zersetzung.

$CH_3O_2NCl_5Sb$	Ber.:	Cl	49.23	Sb	33.81
(M = 360.13)	Gef.:	Cl	49.31	Sb	33.78

71. Methylnitronium-hexachloroantimonat

In eine auf -75° gekühlte Lösung von 6.1 g Nitromethan in 50 ccm Äthylchlorid wird bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Daraufhin werden

15 g Antimonpentachlorid mit 15 ccm Äthylchlorid verdünnt und tropfenweise dazugegeben. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit einer Tauchfritte wird zweimal mit je 15 ccm Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -75° getrocknet. Das farblose Salz ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei $38-40^{\circ}$ unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 21 g (= 91% d.Th.).

$C_2H_7O_4N_2Cl_5Sb$	Ber.:	Cl	46.49		Sb	26.61
(M = 457.64)	Gef.:	Cl	46.23,	46.04	Sb	26.77, 26.82.

Es wurden folgende Zersetzungsdrucke gemessen:

t ($^{\circ}C$)	-65	-50	-40	-30	-20	-15	0
p (Torr)	3.5	11.5	35	52	90	137	320

Die sich daraus berechnende Bildungswärme beträgt $Q = 7.8 \text{ Kcal/Mol}$.

Diese Verbindung entsteht in nahezu gleicher Reinheit, aber mit geringerer Ausbeute beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Äthylchlorid-suspension des Nitromethan-Antimonpentachlorid-Adduktes (Versuch 70).

72. Nitrocyclohexan-Antimonpentachlorid-Addukt

Zu einer Lösung von 13 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Äthylchlorid werden bei -75° tropfenweise 6.45 g (= $1/20$ Mol) Nitrocyclohexan hinzugegeben. Die ausfallende farblose Substanz wird mit Äthylchlorid dreimal gewaschen und im Hochvakuum bei -50° getrocknet.

Ausbeute: 17 g (= 79.5% d.Th.) Fp.: $68-70^{\circ}$ u. Zers.

$C_6H_{11}O_2NCl_5Sb$	Ber.:	Cl	41.41		Sb	28.44
(M = 428.16)	Gef.:	Cl	41.66,	41.67	Sb	28.52, 28.68

73. Cyclohexyl-nitronium-hexachloroantimonat

Zu einer bei -75° mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 12.9 g Nitrocyclohexan in 45 ccm Äthylchlorid wird langsam ein Gemisch von 15 g Antimonpentachlorid, gelöst in 15 ccm Äthylchlorid, unter gutem Rühren hinzugegeben. Nach dem Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen im Hochvakuum bei -70° zeigt das hygroskopische farblose Salz einen Schmelz- und Zersetzungspunkt von -4° . Längeres Aufbewahren des Nitroniumsalzes bei Temperaturen über -15° verursacht gleichfalls allmähliche Zersetzung.

Ausbeute: 27 g (= 82% d.Th.)

$C_{14}H_{28}O_4N_2Cl_7Sb$	Ber.:	Cl	37.70	Sb	18.50
(M = 658.29)	Gef.:	Cl	37.71, 37.29	Sb	18.35, 18.69

Bei der Messung des Zersetzungsdruckes ergaben sich die nachstehenden Einzelwerte:

t (°C)	-50	-40	-30	-20	-15	-10
p (Torr)	2	8	26	68	145	291

Aus ihnen errechnet sich eine Wärmetönung von $Q = 13.7$ Kcal/Mol.

74. Nitrobenzol-Antimonpentachlorid-Addukt

In eine auf -70° gekühlte Lösung von 30 g Antimonpentachlorid in 50 ccm Methylenchlorid werden unter Rühren mit einem kräftigen Stickstoffstrom 12.5 g reinstes Nitrobenzol, welche mit 15 ccm Methylenchlorid verdünnt sind, hinzutropfen lassen. Die leicht gelblichen Kristalle des Addukts nutsch man mit Hilfe einer Tauchnutsche vom Lösungsmittel ab, wäscht sie zweimal mit je 20 ccm Äthylchlorid bei -70° und trocknet anschliessend im Hochvakuum bei -50° .

Ausbeute: 40 g (= 95% d.Th.) Fp.: 121°

$C_6H_5O_2NCl_5Sb$	Ber.:	Cl	42.00	Sb	28.84
(M = 422.15)	Gef.:	Cl	41.85, 41.89	Sb	29.01

75. Phenylnitronium-hexachloroantimonat

In eine Lösung von 12.5 g Nitrobenzol in 50 ccm Äthylchlorid wird bei -75° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf tropft man 15 g Antimonpentachlorid, welches in 10 ccm Äthylchlorid gelöst ist, unter kräftigem Rühren hinzu und nutsch das gelbe Salz sorgfältig ab. Nach dem Waschen mit Äthylchlorid kann die Verbindung bei -70° im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute des bei 84° unter Zersetzung schmelzenden Salzes beträgt 27 g (= 88% d.Th.). Es hält noch $\frac{1}{2}$ Mol Äthylchlorid gebunden.

$C_{12}H_{11}O_4N_2Cl_6Sb \cdot \frac{1}{2} C_2H_5Cl$					
(M = 613.99)	Ber.:	Cl	37.54	Sb	19.83

1. Vers. (Fp.: 84°)	Gef.:	Cl	37.54, 37.94	Sb	20.33, 20.35
2. Vers. (Fp.: 79°)	Gef.:	Cl	38.14, 38.10	Sb	20.10, 20.32

Die Bestimmung des Zersetzungsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur ergab folgende Werte:

t (°C)	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10
p (Torr)	12	25	66	110	187	295	485

Daraus ergibt sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von $Q = 6.6$ Kcal/Mol.

76. Benzylnitronium-hexachloroantimonat

In die Lösung von 13.8 ccm Phenylnitromethan in 50 ccm Äthylchlorid wird bei -75° während 45 Minuten ein mittlerer Strom getrockneten Chlorwasserstoffs eingeleitet. Unter ständigem Rühren gibt man hierauf langsam 6.5 ccm Antimonpentachlorid zu. Nach weiterem halbstündigem Behandeln mit Chlorwasserstoff wird das schön kristalline braunrote Salz von der überstehenden Lösung mittels einer Tauchnutsche befreit und zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen. Das Trocknen geschieht im Hochvakuum bei -70°.

Die Verbindung ist feuchtigkeits- und wärmeempfindlich. Bei Temperaturen über -30° wird sie schwarz und zersetzt sich unter Entwicklung von nitrosen Gasen und Chlorwasserstoff.

Die bei der Titration nach Volhard bei der Zugabe des Eisen-III-Indikators auftretende störende tiefblaue Färbung kann mit 1 ccm 10proz. Dichromlösung entfernt werden.

Ausbeute 19 g (= 62% d.Th.).

$C_{14}H_{15}O_4N_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	34.88		Sb	19.97
(M = 609.83)	Gef.:	Cl	34.81,	34.84	Sb	20.28, 20.44.

Aus den bei der Messung des Zersetzungsdruckes erhaltenen Einzelwerten:

t (°C)	-60	-50	-40	-30 (Zers.)
p (Torr)	6	11	19	465

konnte eine Bildungsenergie von $Q = 5.7$ Kcal/Mol errechnet werden.

77. m-Dinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt

Unter Rühren und Überleiten von getrocknetem Stickstoff wird zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylen-

chlorid tropfenweise die gesättigte Methylenchloridlösung von 8.4 g m-Dinitrobenzol hinzugegeben. Das Monoaddukt, welches sich in leicht gelblichen Kristallen abscheidet, wird von der Mutterlauge abgenutscht und zur Umkristallisation mit der zur Lösung notwendigen Menge Methylenchlorid unter Rühren bis auf etwa 10° erwärmt.

Aus der so entstehenden klaren Lösung fällt das Addukt beim Abkühlen auf -80° analysenrein aus. Man wäscht die Verbindung einmal mit wenig Äthylchlorid und trocknet im Hochvakuum bei -30°. Die Ausbeute des bei 84-86° schmelzenden, sehr hygroskopischen Monoadduktes betrug 13.8 g (= 59% d.Th.).

$C_6H_4O_4N_2Cl_5Sb$	Ber.:	Cl	37.95	Sb	26.06
(M = 467.16)	Gef.:	Cl	37.81	Sb	26.12

78. m-Dinitrobenzol-Diantimonpentachlorid-Addukt

Die Darstellung des Diantimonpentachlorid-Adduktes erfolgt bei Verwendung der doppelten Menge Antimonpentachlorid nach der gleichen Vorschrift (77) wie die des Monoadduktes. Die leicht gelblichen Kristalle dieser Verbindung schmelzen zwischen 84-87° und werden mit einer Ausbeute von 24.3 g (= 64% d.Th.) gewonnen.

$C_6H_4O_4N_2Cl_{10}Sb_2$	Ber.:	Cl	46.28	Sb	31.78
(M = 766.21)	Gef.:	Cl	46.32	Sb	31.43

79. Verbindung aus m-Dinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt und Diäthyläther

13 g des nach Vorschrift 77 erhaltenen m-Dinitrobenzol-Mono-antimonpentachlorid-Adduktes werden in 25 ccm Äthylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss bei -75° suspendiert und mit 6 ccm trockenem Äther intensiv verrührt, wobei eine Volumenvermehrung der nunmehr völlig farblosen Substanz eintritt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgesaugt und einmal mit etwa 20 ccm Äthylchlorid gewaschen. Die Ausbeute beträgt nach dreistündigem Trocknen im Hochvakuum bei -40° etwa 10 g (= 66% d.Th.). Die Verbindung schmilzt zwischen 58-71° und färbt sich dabei unter Zersetzung allmählich braun. Nach der Zersetzung mit Wasser liess sich Diäthyläther qualitativ nachweisen.

$C_{10}H_{14}O_5N_2Cl_5Sb$	Ber.:	Cl	32.75	Sb	22.50
(M = 541.28)	Gef.:	Cl	32.55	Sb	22.57

80. m-Nitrophenyl-nitronium-hexachloroantimonat

22 g des in Versuch 78 erhaltenen m-Dinitrobenzol-Diantimonpentachlorid-Addukts werden in 35 ccm trockenem Methylenchlorid bei -75° suspendiert. Anschliessend wird unter Feuchtigkeitsausschluss 40 Minuten ein getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Nach halbstündigem Absitzen trennt man die überstehende Lösung mit einer Tauchnutsche ab, wäscht die farblosen Kristalle mit Äthylchlorid und trocknet im Hochvakuum bei -60°.

Ausbeute: 15.7 g (= 92% d.Th.) Fp.: 2-6°

$C_6H_5O_4N_2Cl_6Sb \cdot CH_2Cl_2$	Ber.:	Cl	48.19	Sb	20.69
(M = 588.61)	Gef.:	Cl	48.32, 47.94	Sb	20.76

Das Salz zeigte in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Zersetzungsdrucke:

t (°C)	-50	-40	-30
p (Torr)	5	20	48

Daraus errechnet sich eine Bildungswärme von Q = 13.6 Kcal/Mol.

81. 1,3,5-Trinitrobenzol-Monoantimonpentachlorid-Addukt

Zu einer Lösung von 5.3 g sym. Trinitrobenzol in 15 ccm Methylenchlorid gibt man bei -50° langsam 9.8 ccm Antimonpentachlorid, die in 25 ccm Methylenchlorid gelöst sind, hinzu. Das sich bald abscheidende farblose Addukt wird abgenutscht, mit wenig Äthylchlorid gewaschen und bei -40° im Hochvakuum getrocknet.

Die Verbindung ist in Methylenchlorid sowie in Äthylchlorid bei -80° wenig, bei höheren Temperaturen jedoch gut löslich, was einen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute, die etwa 11 g (= 85% d.Th.) beträgt, ausübt. Fp.: 90-94°

$C_6H_3O_6N_3Cl_5Sb$	Ber.:	Cl	34.63	Sb	23.79
(M = 512.15)	Gef.:	Cl	35.07	Sb	24.04

82. Verbindung aus 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Antimonpentachlorid

Eine gesättigte Lösung von 10.1 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wird unter ständigem Rühren zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Äthylchlorid langsam hinzugegeben. Die sich ausscheidende gelbliche Verbindung lässt sich nach dem Absaugen der überstehenden Lösung durch zweimaliges Waschen mit wenig Äthylchlorid bei dieser Tempe-

ratur reinigen und trocknet im Hochvakuum bei -50° in etwa 2 Stunden. Die äusserst hygroskopische Substanz schmilzt bei 96° unter geringer Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 18.3 g (= 73 % d.Th.)

$C_6H_3O_4N_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	42.41	Sb	24.27
(M = 501.60)	Gef.:	Cl	42.31	Sb	24.18

Bei der Hydrolyse der Verbindung entsteht neben Antimonsäure lediglich Dinitrochlorbenzol (Fp.: 44°).

83. Verbindung aus 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, Antimonpentachlorid und Tetrahydrofuran

In Fortsetzung von Versuch 82 wird die farblose Verbindung, die vorher nicht trocken sein muss, in 30 ccm Methylenchlorid bei -50° suspendiert und nach Zugabe von 3.6 g Tetrahydrofuran unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bis auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Die beim Abkühlen auf -80° ausfallenden farblosen Kristalle werden abgenutscht, zweimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -40° getrocknet.

Die Substanz beginnt bei 59° zu schmelzen und zersetzt sich bei etwa $80-90^{\circ}$.

Ausbeute: 12.5 g (= 44% d.Th. bezogen auf das Chlordinitrobenzol)

$C_{10}H_{11}O_5N_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	37.08	Sb	21.22
(M = 573.76)	Gef.:	Cl	36.85	Sb	21.23

84. Dinitrophenyl-diäthylxonium-hexachloroantimonat

Die nach Vorschrift 82 erhaltene gelbliche Verbindung aus 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Antimonpentachlorid wird bei -75° in 25 ccm Äthylchlorid suspendiert und mit 6 ccm Äther gut verrührt, wobei eine völlig farblose Suspension entsteht. Nach 30 Minuten saugt man die überstehende Mutterlauge mit einer Tauchnutsche ab, wäscht mit Äthylchlorid und trocknet die Verbindung im Hochvakuum bei -45° in ungef. zwei Stunden. Beim Erwärmen geht sie in einem Intervall von $58-72^{\circ}$ langsam vom festen in den flüssigen Zustand über. Von etwa 70° an färbt sich die Substanz unter Zersetzung braun.

Ausbeute: 20.7 g (= 71% d.Th. bezogen auf das $SbCl_5$)

$C_{10}H_{13}O_5N_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	36.95	Sb	21.15
(M = 575.73)	Gef.:	Cl	36.30	Sb	20.77

Die bei -30° in flüssigem Schwefeldioxyd gemessene Leitfähigkeit ergab in Abhängigkeit von der Konzentration folgende Werte:

Konzentration in Mol/Liter $\cdot 10^5$	Widerstand in Kilo-Ohm	Molare Leitfähigkeit Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ Mol $^{-1}$
156.2	6.30	$6.25 \cdot 10^{-2}$
112.9	6.80	7.99
77.1	9.1	8.66
61.8	10.8	9.04
49.9	12.8	9.38
42.1	14.9	9.48
36.6	17.2	9.33

Widerstand des reinen Schwefeldioxyds: 260 Kilo-Ohm
Elektrodenfaktor: 0.63

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde die Verbindung mit Wasser zersetzt und der in Freiheit gesetzte Äther abdestilliert (Sdp.: 35°). Aus dem festen Rückstand liess sich durch Extraktion mit Äther des Chlordinitrobenzol fast quantitativ zurückgewinnen (Fp.: 45°).

85. 9-aci-Nitrofluoren-O-methyläther

25 g Nitrofluoren-kalium, dessen Darstellung nach einer Vorschrift von W. WISLICENUS u. W. WALDMÜLLER (Lit. 34) erfolgte, wird in etwa 100 ccm heissem Wasser gelöst und falls erforderlich filtriert. Nach dem Erkalten gibt man die Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt anschliessend mit 15 ccm Dimethylsulfat 30 Minuten bei $10-20^{\circ}$.

Nach einer halben Stunde Stehen bei Zimmertemperatur wird die ausgefallene gelbe Verbindung abgenutscht, dreimal mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Substanz ist bei Zimmertemperatur nur etwa einen Tag haltbar und schmilzt bei 59° unter Zersetzung.
Ausbeute: 16.5 g (= 73% d.Th.)

86. N-Fluorenyl-O-methyl-nitronium-hexachloroantimonat

In eine Lösung von 6.5 ccm Antimonpentachlorid in 30 ccm Methylenchlorid werden bei -75° etwa 25 Minuten getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Dazu tropft man unter Rühren die gesättigte Methylenchlorid-Lösung von 11.3 g 9-aci-Nitrofluoren-O-methyläther (Vorschrift 85). Die sich ausscheidende braun-

oliv-farbige Substanz wird nach einstündigem Absitzen mit einer Tauchnutsche vom überstehenden Lösungsmittel befreit, dreimal mit wenig Äthylchlorid gewaschen und im Hochvakuum bei -45° getrocknet.

Die mit einer Ausbeute von 24.5 g (= 93% d.Th.) gewonnene Verbindung zersetzt sich bei 58° .

$C_{14}H_{12}O_2NCl_6Sb$	Ber.:	Cl	37.93	Sb	21.71
(M = 560.81)	Gef.:	Cl	38.14	Sb	21.55

Bei einigen Temperaturen wurden die entsprechenden Zersetzungsdrucke ermittelt:

t ($^{\circ}C$)	-50	-35	-15
p (Torr)	2	14	55

Diese Werte stimmen nahezu mit denen beim Cyclohexyl-nitronium-hexachloroantimonat gemessenen überein. $Q = 13.7$ Kcal/Mol.

XIII. Aziniumsalze

87. Diphenylketazinium-hexachloroantimonat

Eine Lösung von 7.2 g Diphenylketazin in 50 ccm Methylenchlorid wird langsam bis auf -75° gekühlt, während man gleichzeitig 30 Minuten Chlorwasserstoff einleitet. Dann werden 2.5 ccm Antimonpentachlorid mit 10 ccm Methylenchlorid verdünnt und tropfenweise hinzugegeben. Das nach dem Absitzen abgenutzte Salz wird mit 20 ccm Äthylchlorid gewaschen und anschliessend umkristallisiert. Die gelbe Verbindung löst sich in etwa 150 ccm Methylenchlorid bei -45° und fällt beim Abkühlen auf -80° und Stehenlassen über Nacht grösstenteils wieder aus. Sie enthält 2 Mole Methylenchlorid gebunden, die durch Trocknen im Hochvakuum bei -30° nicht entfernt werden können.

Ausbeute: 4-5 g (= 29% d.Th.) Zersetzungspunkt: 188°

Das Ketaziniumsalz lässt sich auch auf folgende Weise gewinnen:

15 g Äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat werden in 50 ccm flüssigem Schwefeldioxyd suspendiert und bei -75° mit 4.5 g Diphenyldiazomethan in 20 ccm Methylenchlorid umgesetzt. Es bildet sich eine tiefblaue Suspension, die im Hochvakuum etwas eingeengt wird. Nach dem Abnutschen und Waschen mit

Äthylchlorid verbleiben etwa 15 g einer lindgrünen, luftbeständigen Substanz, die man in möglichst wenig Methylenchlorid bei +40° löst. Beim Abkühlen auf -80° fällt ein gelbes Salz aus, welches 2-3 Stunden bei -35° im Hochvakuum getrocknet wurde

Ausbeute: 8 g

Zersetzungspunkt: 198°

$C_{23}H_{25}N_2Cl_{10}Sb$	Ber.:	Cl	40.96	Sb	14.07
(M = 865.82)					
aus Ketazin	Gef.:	Cl	41.30	Sb	14.90
aus Diazoverbg.	Gef.:	Cl	40.78, 41.20	Sb	14.32, 14.34

88. Fluorenon-azinium-hexachloroantimonat

7 g Fluorenon-azin werden in 150 ccm Methylenchlorid und 50 ccm Äthylchlorid suspendiert und allmählich bis auf -35° gekühlt, während man gleichzeitig einen langsamen Chlorwasserstoffstrom einleitet. Nachdem sich das Azin mit dunkelroter Farbe gelöst hat, wird ein Gemisch von 2.6 ccm Antimonpentachlorid in 20 ccm Methylenchlorid unter gutem Rühren zugetropft. Es entsteht ein rotviolett-braunes Salz, von welchem mit einer Tauchnutsche das Lösungsmittel entfernt wird. Nach zweimaligem Waschen mit je 15 ccm Äthylchlorid trocknet man die Verbindung im Hochvakuum bei Zimmertemperatur.

Ausbeute: 10-11 g (= 76% d.Th.)

Zersetzungspunkt: 245°

$C_{26}H_{17}N_2Cl_6Sb$	Ber.:	Cl	30.76	Sb	17.61
(M = 691.97)	Gef.:	Cl	30.67, 30.51	Sb	17.64, 17.73

Darstellung mit Hilfe von Diazofluoren:

Zu einer Suspension von 12 g Fluorenyliden-oxoniumhexachloroantimonat-fluorenolat in 30 ccm Methylenchlorid wird bei -75° die Lösung von 9.5 g Diazofluoren in 25 ccm Methylenchlorid langsam hinzugetropft.

Nach dem Absitzen nutschts man sorgfältig ab, wäscht mehrmals mit wenig Äthylchlorid und trocknet die rotbraune Substanz im Hochvakuum bei -35°. Die Ausbeute der sich bei 213° zersetzenden Verbindung beträgt 13 g (= 94% d.Th.)

1. Versuch	Gef.:	Cl	30.64, 30.52	Sb	16.65, 16.82
2. Versuch	Gef.:	Cl	30.01, 30.04	Sb	16.94, 17.22

89. Dimethylketazinium-bortetraphenyl

Eine Lösung von 4 g Barium-tetraphenylborat in 35 ccm Wasser wird bei 0° mit 2 ccm Dimethylketazin versetzt und tropfenweise unter Rühren so lange halbkonzentrierte Salzsäure hinzugegeben, bis keine Fällung mehr auftritt. Man saugt die farblosen Kristalle ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert das Salz aus wenig Methylenchlorid um.

Ausbeute: 1.5-2 g (= ca 40% d.Th.)

Die Verbindung ist im Eisschrank einige Wochen unzersetzt haltbar und schmilzt bei 101-103°. Sie löst sich leicht in Aceton und Methylenchlorid, ferner in warmer verdünnter Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Zugabe einer Kaliumchlorid-Lösung das schwerlösliche Kalium-tetraphenylborat.

$C_{30}H_{33}N_2B$	Ber.:	N	6.5
(M = 432.38)	Gef.:	N	6.8

Literaturverzeichnis

- 1) H. Meerwein und Mitarb. J. pr. Ch. 147 257 (1937)
J. pr. Ch. 154 83 (1939)
B. 75 1610 (1942)
Ann. 566 150 (1950)
- F. Klages und H. Meuresch B. 85 863 (1952)
B. 86 1322 (1953)
- 3) F. Klages, H. Meuresch und W. Steppich Ann. 592 81 (1955)
- 4) H. Träger Dissertation München 1955
- 5) H. Meerwein und Mitarb. Ang. 67 374 (1955)
- 6) B. Menshutkin u. F. Kablukow C. I. 167 912 (1910)
- 7) G. Schulze B. 29 2944 (1896)
- 8) K. H. Meyer B. 41 2573 (1908)
- 9) R. Rübecamp und A. Geuther Ann. 225 270 (1884)
- 10) J. Houben und H. Arnold B. 40 4307 (1907)
- 11) B. Mylo B. 44 3211 (1911)
- 12) Franz. Patent 1002 055 (1946) Soc. des Usines Chim. Rhoe-Poulenc
- 13) H. Hübner u. F. Bente B. 6 805 (1873)
- 14) H. Staudinger und A. Gaule B. 49 1907 (1916)
H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger B. 49 1932 (1916)
- 15) M. Gomberg B. 35 1837 (1902)
- 16) E. Zange Dissertation München 1957
- 17) H. Meerwein und Mitarb. B. 89 2060 (1956)
- 18) H. Meerwein und H. Meier-Hüser J. pr. Ch. 134(2) 63 (1932)
- 19) F. Seel Z. f. anorg. Ch. 250 331 (1943)
- 20) W. J. Pope und St. F. Peachey Chem. Soc. 77 1072
Proceedings 16 12-13 6 2
- 21) Armin Weiss, G. Nagorsen und Alarich Weiss Z. Naturf. 8b 162 (1953)
- 22) O. Heuberger und L. N. Owen Chem. Soc. 910 (1952)
- 23) R. Nystrom und W. G. Brown Am. Soc. 69 2548 (1947)
- 24) G. H. Harnest und A. Burger Am. Soc. 65 370 (1943)
- 25) G. Wittig und Mitarb. Ang. 61, 391 (1949)
Ang. 62 231 (1950)
Ann. 573 195 (1951)
- G. Wittig und P. Raff
- 26) E. Krause B. 57 813 (1924)
- 27) F. Hein: Chem. Koordinationslehre 1950
Abschn. F, Seite 374

- 28) H. Remy Ang. 68 613 (1956)
29) K. v. Auwers und B. Ottens B. 57 456 (1924)
30) B. Wurtzschmitt Chem. Ztg. 74 356 (1950)
31) E. Schulek und R. Wohlstadt Z. analyt. Ch. 108 400 (1937)
32) H. Roth Ang. 50 593 (1937)
33) A. Rosenheim u. W. Stellmann B. 34 3380 (1901)
34) W. Wislicenus und M. Waldmüller B. 41 3337 (1908)
35) K. N. Campbell Am. Soc. 59 1982 (1937)
36) H. Meerwein J. pr. Ch. 154 111 (1939)

Lebenslauf

Am 19. April 1928 wurde ich als Sohn des Reg.-Sekretärs Johann Mühlbauer und seiner Ehefrau Katharina, geb. Schechinger, in München geboren.

Nach Besuch der Volksschule und einer Klasse der Wirtschaftsaufbauschule trat ich 1943 in die 5. Klasse der Wirtschaftsoberrealschule in München ein. Ende Oktober bis Dezember 1944 wurde ich zum RAD und anschliessend zur Wehrmacht eingezogen. Nach meiner Entlassung aus der Gefangenschaft Ende Mai 1945 legte ich im Juni 1947 an der erwähnten Wirtschaftsoberrealschule die Reifeprüfung ab.

Nach Ableistung eines halbjährigen Aufbaudienstes im chem. Universitätslabor wurde ich im Wintersemester 1948/49 an der Universität München immatrikuliert. Im Wintersemester 1949/50 erhielt ich im Univ.-Labor einen Arbeitsplatz.

Am 19. 12. 1951 legte ich das Diplomchemiker-Vorexamen und am 12. 11. 1954 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Anschliessend war ich mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.

